ভৌত রসায়ন—নির্বাচিত পর্যায়

[PHYSICAL CHEMISTRY—SELECTED TOPICS]

ডঃ নিত্যানন্দ কুণ্ডু, এম্.এস্‌সি., ডি.ফিল্.

উপাধ্যায়, রাজা প্যারীমোহন কলেজ, উত্তরপাড়া

পশ্চিমবঙ্গ রাজ্য পুস্তক পর্ষদ

(পশ্চিমবঙ্গ সরকারের একটি সংস্থা)

ভূমিকা

মাতৃভাষার মাধ্যমে সকল বিষয়েই পঠন-পাঠন সম্ভব, এ সত্য এখন প্রায় সকলেই স্বীকার করে নিয়েছেন। প্রকৃতপক্ষে যে কোন বিষয় বিদেশী ভাষার মাধ্যমে অনুধাবনের সময়ে বহু ছাত্রছাত্রীর কাছে ভাষার বাধা দুর্লঙ্ঘ্য হয়ে ওঠে, ফলে ওই ভাষার জন্য তাদের অনেকটা সময় ব্যয় করতে হয়। মাতৃভাষার মাধ্যমে বিষয়টি যেমন সহজে বোঝা যায়, তেমনি সহজে প্রকাশও করা যায়। তবে এর জন্য প্রয়োজন মাতৃভাষায় রচিত পুস্তক। এখনও পর্যন্ত বাংলা-ভাষায় রচিত বিজ্ঞানবিষয়ে খুব অল্পসংখ্যক পুস্তক প্রকাশিত হয়েছে। প্রাক্‌স্নাতক পাস পর্যায়ের বেশ কিছুসংখ্যক পুস্তক বাংলাভাষায় প্রকাশিত হলেও, প্রয়োজনের তুলনায় তা সামান্য। আর সাম্মানিক পর্যায়ের পুস্তক তো আরো কম। বিজ্ঞানবিষয়ে পঠনপাঠনের জন্য আমরা মূলতঃ ব্রিটিশ ও আমেরিকান পুস্তকগুলির মুখাপেক্ষী। রাষ্ট্রীয় উদ্যোগে সাম্মানিক শ্রেণীর পুস্তকসমূহ বাংলাভাষায় প্রকাশিত হচ্ছে, এর চেয়ে সুখের আর কি হতে পারে!

ভৌত রসায়নের এই পুস্তকটি সম্পূর্ণ নয়—অংশ মাত্র; কয়েকটি নির্বাচিত বিষয় অবলম্বন করে লেখা। পুস্তকটি সাম্মানিক শ্রেণীর প্রথমাংশের ছাত্রছাত্রীদের প্রয়োজন মেটাতে পারবে বলে মনে হয়। সাম্মানিক শ্রেণীর উপযুক্ত করে বাংলাভাষায় লেখা এই বিষয়ে এটিই প্রথম পুস্তক। এই কারণে এই পুস্তকে অনেক অসম্পূর্ণতা থাকতে বাধ্য। স্বীকৃত পারিভাষিক শব্দভাণ্ডার সীমিত হওয়ায়, পরিভাষা-বিষয়ে গ্রন্থকারকে কিছুটা স্বাধীনতা প্রয়োগ করতে হয়েছে। পুস্তকের পরিসর সীমিত রাখার তাগিদে নির্বাচিত বিষয়গুলি অধিকতর বিস্তৃতভাবে আলোচনা করা সম্ভব না হলেও, বেশ কিছুসংখ্যক গাণিতিক উদাহরণ প্রতি অধ্যায়েই সন্নিবিষ্ট করা হয়েছে। এই পুস্তকবিষয়ে যে কোন পরামর্শ সাদরে গৃহীত হবে।

এই পুস্তক রচনার সময়ে দেশী ও বিদেশী বহু পুস্তকের সাহায্য নিতে হয়েছে। সেইসব পুস্তকের গ্রন্থকার ও প্রকাশকদের আন্তরিক ধন্যবাদ জ্ঞাপন

করছি। সমগ্র পাণ্ডুলিপিটি পড়ে পরিমার্জনের জন্য প্রয়োজনীয় উপদেশ দিয়েছেন আমার শ্রদ্ধেয় শিক্ষক, মৌলানা আজাদ কলেজের রসায়নের বিভাগীয় প্রধান ডঃ কিরণচন্দ্র সেন মহাশয়। তাঁর প্রতি আমার কৃতজ্ঞতার অন্ত নেই।

আন্তরিক ধন্যবাদ জানাচ্ছি কে. পি. বসু প্রিন্টিং ওয়ার্কসের কর্মীদের, বিশেষ করে শ্রীদাশরথি মুখোপাধ্যায় মহাশয়কে, যিনি পুস্তকটির সত্বর প্রকাশের নিমিত্ত যথেষ্ট কষ্ট স্বীকার করেছেন।

আমার পুত্র শ্রীমান অনির্বাণ নির্দেশিকা প্রস্তুতিতে আমাকে প্রভূত সাহায্য করেছে।

পরিশেষে ধন্যবাদ জানাই পশ্চিমবঙ্গ রাজ্য পুস্তক পর্ষদের কর্ণধার শ্রীঅবনী মিত্র মহাশয়কে, যাঁর সক্রিয় আগ্রহ ব্যতিরেকে এ পুস্তক প্রকাশিত হওয়া সম্ভব ছিল না।

রাজা প্যারীমোহন কলেজ,
উত্তরপাড়া, হুগলি
মহালয়া, ১৩৮৪

গ্রন্থকার

SYNOPSIS

A few selected topics have been treated in this book on Physical Chemistry. It contains chapters on gases, thermodynamics, chemical equilibrium, dilute solutions, phase rule, electro-chemistry and ionic equilibria.

In dealing with gases emphasis has been laid on the kinetic theory and its applications in deducing various equations. The deviations from the kinetic theory have also been discussed and in this stage major emphasis has been on the van der Waals' and the Dieterici equations.

In thermodynamics the whole of the first and second laws along with their applications to chemistry have been discussed. The five thermodynamic functions, namely, the internal energy, the heat content, the entropy, the work function and the Gibbs' potential, and their applications have found a major place in these chapters.

Discussions in the chemical equilibrium chapter have been limited to the dynamic nature of the equilibrium, the Le Chatelier's principle, the law of mass action, the van't Hoff isotherm and the reaction isochore.

The four colligative properties have been discussed in fair details in the chapter on dilute solutions.

In the chapter on the phase rule discussions have been restricted to the various one- and two-component systems.

In electrochemistry the topics discussed are conductance of solutions and applications of conductance measurements ; variation of equivalent conductance with dilution ; various types of electrochemical cells, E.M.F. equations, electrode potentials and applications of potential and E.M.F. measurements.

সূচীপত্র

ভৌত রসায়ন—নির্বাচিত পর্যায়

প্রথম অধ্যায়

গ্যাস (Gases)

গ্যাস (Gases) : অণু যদিও পদার্থের ক্ষুদ্রতম কণা, তথাপি প্রতিটি অণুকে পৃথকভাবে পর্যালোচনা করা আদৌ সম্ভব নয়। অণুসমূহকে একত্রিতভাবে পর্যালোচনা করাই একমাত্র পথ। এই একত্রিত অনুসমষ্টিকেই বলা হয় **পদার্থ** (matter)। যে কোন পদার্থকে তিনটি ভৌত অবস্থায় দেখতে পাওয়া যায়—কঠিন, তরল ও গ্যাসীয়। বিভিন্ন ভৌত অবস্থায় অণুগুলির চলনক্ষমতা বিভিন্ন। গ্যাসীয় অবস্থায় অণুগুলি কার্যত বন্ধনমুক্ত এবং স্বাধীনভাবে বিচরণ করতে পারে। তরল অবস্থায় আন্তরাণবিক বন্ধন অপেক্ষাকৃত বেশি হওয়ায় অণুগুলির চলনক্ষমতা অনেক কম এবং কঠিনের ক্ষেত্রে অণুগুলি কার্যত স্থির। কঠিনের অণুগুলি কেবল কম্পিত হতে পারে।

গ্যাসীয় অবস্থার আর একটি প্রধান বৈশিষ্ট্য এই যে চাপ ও উষ্ণতার অল্প পরিবর্তনে আয়তনের আপেক্ষিকভাবে বিরাট পরিবর্তন ঘটে। তরল ও কঠিনের ক্ষেত্রেও উষ্ণতা বৃদ্ধির ফলে প্রসারণ ঘটে, কিন্তু গ্যাসের তুলনায় তরল ও কঠিনের প্রসারণ খুবই অল্প হয়। কঠিনের ক্ষেত্রে প্রসারণ হয় সবথেকে কম। গ্যাসের কোন সীমাতল নেই। ফলে যে পাত্রে রাখা যায় গ্যাস সেই পাত্রের আয়তন ধারণ করে। তরলপদার্থও পাত্রের আকার প্রাপ্ত হয় বটে, কিন্তু তরলের উপরের তল নির্দিষ্ট পৃষ্ঠ দ্বারা সীমিত থাকে। এই মুক্তপৃষ্ঠের জন্য তরলের কতকগুলি বিশেষ ধর্ম দেখা যায়। কঠিনের আকার এবং আয়তন নির্দিষ্ট।

একই পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থার ঘনত্ব তরল অবস্থার ঘনত্ব অপেক্ষা কম এবং তরল অবস্থার ঘনত্ব কঠিন অবস্থার ঘনত্বের চেয়ে কম। তরল অবস্থা প্রকৃতপক্ষে কঠিন ও গ্যাসের মধ্যবর্তী অবস্থা। বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বহু ভৌতধর্ম একই প্রকার হয়, কিন্তু কঠিন ও তরলের ক্ষেত্রে বিভিন্ন পদার্থের ভৌতধর্মের মধ্যে প্রভূত পার্থক্য লক্ষ্য করা যায়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় যে প্রায় সব গ্যাসের ক্ষেত্রে সংনম্যতা গুণাংক (compressibility coefficient) এবং প্রসারণ গুণাংক (coefficient of expansion) একই হয়।

বিভিন্ন গ্যাসের ভৌত ধর্মগুলির মধ্যে প্রভূত সাদৃশ্য থাকায় গ্যাসের আচরণ কতকগুলি সরল সূত্রদ্বারা প্রকাশ করা যায়। নিচে এই সূত্রগুলি বর্ণনা করা হ'ল।

বয়েলের সূত্র (Boyle's law): অপরিবর্তিত উষ্ণতায় গ্যাসের আয়তনের উপর চাপের প্রভাব সম্পর্কে পরীক্ষানিরীক্ষা করেন বয়েল (R. Boyle, 1662)। মোটামুটিভাবে দেখা যায় যে **অপরিবর্তিত উষ্ণতায় একটি নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের আয়তন চাপের ব্যস্ত অনুপাতে পরিবর্তিত হয়।** এটিই বয়েলের সূত্র। কোন গ্যাসের চাপ এবং আয়তন যথাক্রমে P এবং V হলে বয়েলের সূত্র অনুসারে, অপরিবর্তিত উষ্ণতায়,

$$V \propto \frac{1}{P}$$

বা $$V = \text{ধ্রুবক} \times \frac{1}{P}$$

বা $$PV = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (1)$$

(1) নং সমীকরণ বয়েল সূত্রের গাণিতিক রূপ।

যদি কোন গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ ও আয়তন যথাক্রমে P_1 ও V_1 এবং শেষে চাপ ও আয়তন যথাক্রমে P_2 ও V_2 হয়, তাহলে অপরিবর্তিত উষ্ণতায় (1) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (2)$$

(2) নং সমীকরণের সাহায্যে অপরিবর্তিত উষ্ণতায় কোন গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ ও আয়তন জানা থাকলে নির্দিষ্ট পরিমাণ চাপ পরিবর্তনের ফলে আয়তনের পরিবর্তন জানা যাবে।

সাধারণ বায়ুচাপ 760 মি.মি. (পারদ)। এই চাপকে **প্রমাণ চাপ** (normal or standard pressure) বলা হয়। $0°C$ উষ্ণতাকে **প্রমাণ উষ্ণতা** (normal or standard temperature) বলে।

চার্লসের সূত্র বা গে-লুসাকের সূত্র (Charles' law or Gay-Lussac's law): অপরিবর্তিত চাপে উষ্ণতার সংগে আয়তনের পরিবর্তন সংক্রান্ত সূত্রটি আবিষ্কার করেন পৃথক পৃথক ভাবে চার্লস (J. A. C. Charles, 1787) এবং গে-লুসাক (J. L. Gay-

Lussac, 1802)। সূত্রটি হ'ল, **অপরিবর্তিত চাপে কোন নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের $0°C$ উষ্ণতায় যে আয়তন থাকে প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য সেই আয়তনের এক নির্দিষ্ট ভগ্নাংশ ($\frac{1}{273}$) বৃদ্ধি পায়।**

যদি $t_1°C$ উষ্ণতায় আয়তন V_1 এবং $t_2°C$ উষ্ণতায় আয়তন V_2 হয়, তাহলে অপরিবর্তিত চাপে চার্লসের সূত্র অনুসারে

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{273+t_1}{273+t_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (3)$$

কারণ, $$V_t=V_0\left(1+\frac{1}{273}\times t\right)$$

বা $$V_t=V_0\left(\frac{273+t}{273}\right) \quad (4)$$

$V_t=t°C$ উষ্ণতায় আয়তন এবং $V_0=0°C$ উষ্ণতায় আয়তন।

(4) নং সমীকরণ থেকে স্পষ্টই বোঝা যায় যে $-273°C$ উষ্ণতায় কোন গ্যাসের আয়তন 0 হবে। সুতরাং গ্যাসকে এই উষ্ণতার নিচে নিয়ে যাওয়া কোন মতেই সম্ভব নয়। এই উষ্ণতাকে 0° অ্যাবসলিউট ($0°A$) বলা হয় এবং এইভাবে উষ্ণতার **অ্যাবসলিউট** বা **পরমক্রমের** প্রবর্তন করা হয়। পরমক্রমে প্রমাণ চাপে জলের হিমাংক থেকে স্ফুটনাংক পর্যন্ত উষ্ণতান্তরের 100 ভাগের 1 ভাগকে 1° ধরা হয়। (সঠিকভাবে চার্লস সূত্রের নির্দিষ্ট ভগ্নাংশ হ'ল 1/273·16, অর্থাৎ $0°A=-273{\cdot}16°C$। গাণিতিক সুবিধার জন্য $0°A=-273°C$ ধরা হয়)।

উষ্ণতাকে পরম এককে প্রকাশ করলে (3) নং সমীকরণ দাঁড়াবে

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{T_1}{T_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (5)$$

এখানে $T_1=273+t_1$ এবং $T_2=273+t_2$। (5) নং সমীকরণকে নিচের মতও লেখা যায়

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (6)$$

অর্থাৎ $$\frac{V}{T}=\text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad \cdots \quad (7)$$

(7) নং সমীকরণ চার্লস সূত্রের গাণিতিক রূপ। চার্লস-এর সূত্রের সাহায্যে অপরিবর্তিত চাপে উষ্ণতার পরিবর্তনের ফলে আয়তনের পরিবর্তন গাণিতিকভাবে নির্ণয় করা যায়।

(7) নং সমীকরণ থেকে চার্লস সূত্রের অপর রূপটি পাওয়া যায়। তা হল, **অপরিবর্তিত চাপে কোন গ্যাসের নির্দিষ্ট ভরের আয়তন তার পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।**

সংযুক্ত সমীকরণ (Combined equation of state): চার্লস এবং বয়েল সূত্রের সমন্বয় সাধন করে পাওয়া যায়, **যখন উষ্ণতা এবং চাপ উভয়েই পরিবর্তিত হয় তখন নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের আয়তন একই সংগে চাপের ব্যস্ত অনুপাতে এবং উষ্ণতার সমানুপাতে পরিবর্তিত হবে।** গাণিতিকভাবে লিখলে

$V \propto \frac{T}{P}$, $V =$ আয়তন, $T =$ পরম উষ্ণতা এবং $P =$ চাপ।

অর্থাৎ $$PV = RT \quad \cdots \quad \cdots \quad (8)$$

$R =$ ধ্রুবক। (8) নং সমীকরণকে সংযুক্ত সমীকরণ বলা হয়। R-কে প্রতি গ্রাম অণুর জন্য ধ্রুবক ধরা হয়। এইজন্য (8) নং সমীকরণটি এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য ব্যবহৃত হয়। n গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে ধ্রুবক হবে nR। ফলে সংযুক্ত সমীকরণ হবে,

$$PV = nRT \quad \cdots \quad \cdots \quad (9)$$

কোন গ্যাসের প্রারম্ভিক চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা যথাক্রমে P_1, V_1, T_1 এবং শেষ চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা যথাক্রমে P_2, V_2, T_2 হলে (8) নং বা (9) নং সমীকরণ থেকে সহজেই পাওয়া যাবে,

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (10)$$

যেসব গ্যাস (8) বা (9) নং সমীকরণ মেনে চলে তাদের **আদর্শ গ্যাস** (ideal gas) বলা হয় এবং এই সমীকরণ দুটিকে **আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ** (ideal gas equation) বলা হয়। বাস্তব গ্যাসসমূহ এই সমীকরণ সম্পূর্ণত মানে না, কোন কোন ক্ষেত্রে একেবারেই মানে না। এই কারণে বাস্তব গ্যাসসমূহকে **প্রকৃত গ্যাস** (real gas) বলা হয়। R-কে

বলা হয় **গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক** (molar gas constant)। R-এর মান গ্যাসের প্রকৃতির উপরে নির্ভর করে না। এইজন্য R-কে **বিশ্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক** (universal gas constant)-ও বলা হয়।

চার্লস ও বয়েল সূত্রের সংযুক্ত সমীকরণের সাহায্যে কোন গ্যাসের অবস্থা সম্পর্কে বিশদ তথ্য পাওয়া যায়। অবশ্য রাসায়নিক অবস্থার কোন তথ্য এই সমীকরণ থেকে পাওয়া যায় না। ভৌত অবস্থায় গ্যাসের অবস্থা সাধারণত চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার উপরে নির্ভর করে। সুতরাং এই তিনটি পরিবর্তনশীল উপাদান জানতে পারলেই কোন গ্যাসের আচরণ অবগত হওয়া যায়। আবার (8) বা (9) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে যদি দুটি পরিবর্তনশীল উপাদান জানা থাকে তাহলে তৃতীয় উপাদানটিও জানা যাবে। যেমন যদি কোন গ্যাসের চাপ এবং আয়তন জানা থাকে তাহলে R ধ্রুবক হওয়ায় উষ্ণতা সহজেই হিসাব করে নির্ণয় করা যাবে। এইজন্য P, V এবং T-এর, অর্থাৎ চাপ আয়তন ও উষ্ণতার যে কোন দুটিকে স্বাধীনভাবে পরিবর্তনশীল বলা যায়। তৃতীয়টির পরিবর্তন সব সময়েই অপর দুটির পরিবর্তনের উপর নির্ভরশীল হবে। এই কারণে গ্যাসের ভৌত অবস্থা সম্পর্কে সম্যক জ্ঞানলাভের জন্য যে কোন দুটি পরিবর্তনশীল উপাদান জানাই যথেষ্ট।

উদাহরণ (i)ঃ 1 গ্রাম অণু কোন গ্যাসের চাপ 760 মি. মি. (পারদ) এবং আয়তন 22·4 লিটার হলে ঐ গ্যাসের উষ্ণতা কত? ($R = 8{\cdot}314 \times 10^7$ আর্গ প্রতি ডিগ্রী প্রতি গ্রাম অণু।)

(8) নং সমীকরণ অনুসারে এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$T = \frac{PV}{R} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (11)$$

চাপ $P = 760$ মি. মি. পারদ $= 76$ সে. মি. পারদ

$= 76 \times 13{\cdot}6 \times 981$ ডাইন/বর্গ সে. মি.

কারণ পারদের ঘনত্ব $= 13{\cdot}6$ গ্রাম/ঘ. সে. এবং মাধ্যাকর্ষণজনিত ত্বরণ $= 981$ সে. মি. সেকেণ্ড$^{-2}$। আয়তন $V = 22{\cdot}4$ লিটার

$= 22{,}400$ ঘ. সে.

$$\therefore \text{ উষ্ণতা } T = \frac{PV}{R} = \frac{76 \times 13{\cdot}6 \times 981 \times 22{,}400}{8{\cdot}314 \times 10^7}$$

$$= 273{\cdot}2^\circ A = 0^\circ C\text{।}$$

উদাহরণ (ii) : $27°C$ উষ্ণতায় এবং 760 মি. মি. (পারদ) চাপে 0·5 গ্রাম হাইড্রোজেন গ্যাসের আয়তন কত হবে ?

হাইড্রোজেনের আণবিক ওজন $=2{\cdot}016$. সুতরাং হাইড্রোজেনের গ্রামঅণু-সংখ্যা $n=0{\cdot}5/2{\cdot}016$. (9) নং সমীকরণ অনুসারে

$$V=\frac{nRT}{P}=\frac{0{\cdot}5\times8{\cdot}314\times10^7\times(273+27)}{2{\cdot}016\times76\times13{\cdot}6\times981}$$

$=6098$ ঘ. সে. $=6{\cdot}098$ লিটার।

উদাহরণ (iii) : $27°C$ উষ্ণতায় এবং 1·5 বায়ুমণ্ডল চাপে কোন গ্যাসের আয়তন 5 লিটার। $100°C$ উষ্ণতায় এবং প্রমাণ চাপে ঐ গ্যাসের আয়তন কত হবে ?

(10) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}$$

দেওয়া আছে, প্রারম্ভিক চাপ $P_1=1{\cdot}5$ বায়ুমণ্ডল, প্রারম্ভিক আয়তন $V_1=5$ লিটার, প্রারম্ভিক উষ্ণতা $T_1=27°C=273+27=300°A$, শেষ চাপ $P_2=1$ বায়ুমণ্ডল, শেষ উষ্ণতা $T_2=100°C=373°A$. সুতরাং শেষ আয়তন হবে

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1}=\frac{1{\cdot}5\times5\times373}{1\times300}=9{\cdot}326 \text{ লিটার।}$$

অ্যাভোগ্যাড্রো প্রকল্প বা সূত্র (Avogadro's hypothesis or law) : অ্যাভোগ্যাড্রো (S. Avogadro, 1811) তাঁর সূত্রটিকে প্রকল্প হিসাবে উপস্থাপিত করেন। প্রকল্পটি হল, **একই উষ্ণতায় ও চাপে সম আয়তন সকল গ্যাসে সমান সংখ্যক অণু থাকে।** অর্থাৎ যদি দুটি গ্যাসের চাপ, আয়তন, উষ্ণতা এবং অণুসংখ্যা যথাক্রমে P_1, V_1, T_1, n_1 এবং P_2, V_2, T_2, n_2 হয় এবং $P_1=P_2$, $T_1=T_2$ ও $V_1=V_2$, হয়, তাহলে হবে,

$$n_1=n_2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (12)$$

অ্যাভোগ্যাড্রো সূত্রের সাহায্যে কয়েকটি প্রয়োজনীয় সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। এই সূত্রের সাহায্যে প্রথম প্রমাণিত হয় যে মৌলিক গ্যাসীয়

পদার্থগুলির (নিষ্ক্রিয় গ্যাস ব্যতীত) অণুগুলি দ্বিপরমাণুক ; কোন গ্যাসের আপেক্ষিক ঘনত্ব তার আণবিক ওজনের অর্ধেক এবং প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু যে কোন গ্যাসের আয়তন 22·4 লিটার। এই সূত্রের সাহায্যে কোন গ্যাসের আণবিক সংযুক্তি নির্ণয় করা যায়।

ডালটনের আংশিক চাপ সূত্র (Dalton's law of partial pressure) **:** মিশ্রণে অংশগ্রহণকারী কোন গ্যাসের আংশিক চাপ বলতে বোঝা যায় একই উষ্ণতায় ও চাপে কেবলমাত্র ঐ গ্যাস মিশ্রণের সমগ্র আয়তন প্রাপ্ত হলে যে চাপ সৃষ্ট হবে তাই। গ্যাসমিশ্রণের সমগ্র চাপের সংগে মিশ্রণে উপস্থিত গ্যাসগুলির আংশিক চাপের সম্পর্ক নির্ণায়ক সূত্রটি আবিষ্কার করেন ডালটন (J. Dalton, 1801)। এই সূত্র অনুসারে **গ্যাসমিশ্রণের সমগ্র চাপ মিশ্রণে অংশগ্রহণকারী গ্যাসসমূহের নিজ নিজ আংশিক চাপের সমষ্টির সমান।** মিশ্রণে উপস্থিত 1, 2, 3 নম্বর গ্যাসগুলির আংশিক চাপ যথাক্রমে $p_1, p_2, p_3, \cdots$ এবং সমগ্র চাপ P হলে ডালটনের সূত্র অনুসারে

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \qquad \cdots \qquad (13)$$

আংশিক চাপ গণনা (Calculation of partial pressure) **:** গ্যাসের সমগ্র চাপকে মিশ্রণে উপস্থিত কোন গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশ (mole fraction) দ্বারা গুণ করলে সেই গ্যাসের আংশিক চাপ পাওয়া যায়।

কোন গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশ বলতে বোঝা যায় মিশ্রণে মোট যত গ্রাম অণু গ্যাস আছে সেই গ্যাসের উপস্থিত গ্রাম অণু সংখ্যা তার কত ভগ্নাংশ। মিশ্রণে উপস্থিত 1, 2, 3, ··· নম্বর গ্যাসগুলির নিজস্ব গ্রাম অণুর সংখ্যা যথাক্রমে $n_1, n_2, n_3, \cdots$ এবং আণবিক ভগ্নাংশ যথাক্রমে $x_1, x_2, x_3, \cdots$ হলে সংজ্ঞানুসারে

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}$$

$$x_3 = \frac{}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}$$

মিশ্রণে উপস্থিত সবগুলি গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশসমূহের সমষ্টি 1 হবে।

এখন প্রথম, দ্বিতীয়, তৃতীয় প্রভৃতি গ্যাসগুলির আংশিক চাপ নিচের সমীকরণগুলি থেকে গণনা করা যাবে।

$$p_1 = x_1P \; ; \; p_2 = x_2P \; ; \; p_3 = x_3P \; ; \; \cdots$$

এই সমীকরণগুলি নির্ণয় করা যায় নিচের মত।

একক আয়তনের ক্ষেত্রে $p_1 = n_1RT$; $p_2 = n_2RT$; $p_3 = n_3RT$; $\cdots$ এবং $P = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots)RT$ হওয়ায়

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} = x_1$$

$$\therefore \quad p_1 = x_1P.$$

উদাহরণ (i) : 1 গ্রাম হাইড্রোজেন ও 10 গ্রাম কার্বন মনোক্সাইড গ্যাসের মিশ্রণের মোট চাপ 800 মি. মি.। প্রত্যেকের আংশিক চাপ কত ?

1 গ্রাম হাইড্রোজেন $= 1/2 = 0{\cdot}5$ গ্রাম অণু হাইড্রোজেন এবং 10 গ্রাম কার্বন মনোক্সাইড $= 10/28 = 0{\cdot}3572$ গ্রাম অণু কার্বন মনোক্সাইড। অতএব,

$$p_{H_2} = \frac{0{\cdot}5}{0{\cdot}5 + 0{\cdot}3572} \times 800 = 466{\cdot}7 \text{ মি. মি.}$$

এবং $p_{CO} = 800 - 466{\cdot}7 = 333{\cdot}3$ মি. মি.।

উদাহরণ (ii) : একটি গ্যাস-মিশ্রণে ওজনের শতকরা 20 ভাগ হাইড্রোজেন এবং শতকরা 80 ভাগ অক্সিজেন আছে। মিশ্রণের সমগ্র চাপ 1 বায়ুমণ্ডল। মিশ্রণে উপস্থিত হাইড্রোজেনের আংশিক চাপ নির্ণয় কর। (কলিকাতা, সাম্মানিক, 1972—অনূদিত।)

হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের আণবিক ওজন যথাক্রমে 2 ও 32। 100 গ্রাম মিশ্রণে 20 গ্রাম অর্থাৎ 20/2 বা 10 গ্রাম অণু হাইড্রোজেন এবং 80 গ্রাম বা 80/32 বা 2·5 গ্রাম অণু অক্সিজেন আছে। সুতরাং

$$p_{H_2} = \frac{10}{10 + 2{\cdot}5} \times 1 = 0{\cdot}8 \text{ বায়ুমণ্ডল}$$

এবং $p_{O_2} = \dfrac{2{\cdot}5}{10 + 2{\cdot}5} \times 1 = 0{\cdot}2$ বায়ুমণ্ডল।

উদাহরণ (iii) : অক্সিজেন, নাইট্রোজেন ও হিলিয়াম গ্যাসের একটি মিশ্রণের মোট চাপ 800 মি. মি.। অক্সিজেন ও নাইট্রোজেনের আংশিক

চাপ যথাক্রমে 233 ও 104 মি. মি. হলে মিশ্রণে হিলিয়ামের আণবিক ভগ্নাংশ কত ? সম্পূর্ণ মিশ্রণের ভর যদি 1·563 গ্রাম হয় তবে নাইট্রোজেনের পরিমাণ কত হবে ?

অক্সিজেন ও নাইট্রোজেনের সম্মিলিত আংশিক চাপ $= 233 + 104 = 337$ মি. মি. । সুতরাং ডালটনের সূত্র অনুসারে হিলিয়ামের আংশিক চাপ $= 800 - 337 = 463$ মি. মি. ।

যেহেতু $p_{He} = x_{He}P$

সুতরাং $x_{He} = \frac{p_{He}}{P} = \frac{463}{800} = 0{\cdot}5788$

একইভাবে $x_{N_2} = 104/800 = 0{\cdot}1300$

এবং $x_{O_2} = 1 - 0{\cdot}1300 - 0{\cdot}5788 = 0{\cdot}2912.$

0·5788 গ্রাম অণু হিলিয়াম $= 4 \times 0{\cdot}5788 = 2{\cdot}3152$ গ্রাম হিলিয়াম ; 0·1300 গ্রাম অণু নাইট্রোজেন $= 28 \times 0{\cdot}1300 = 3{\cdot}6400$ গ্রাম নাইট্রোজেন এবং 0·2912 গ্রাম অণু অক্সিজেন $= 32 \times 0{\cdot}2912 = 9{\cdot}3170$ গ্রাম অক্সিজেন । মোট পরিমাণ $= 15{\cdot}2722$ গ্রাম।

15·2722 গ্রাম গ্যাসে নাইট্রোজেনের পরিমাণ 3·6400 গ্রাম । সুতরাং 1·563 গ্রাম গ্যাসে নাইট্রোজেনের পরিমাণ হবে,

$$\frac{1{\cdot}563 \times 3{\cdot}6400}{15{\cdot}2722} = 0{\cdot}3725 \text{ গ্রাম ।}$$

ব্যাপন ও নিঃসরণ (Diffusion and effusion) **:** কোন পদার্থের সর্বত্র সমানভাবে ছড়িয়ে যাওয়ার নাম **ব্যাপন** । এই ছড়িয়ে যাওয়ার জন্য যে স্থানের প্রয়োজন তা সম্পূর্ণ শূন্য হতে পারে অথবা অপর কোন পদার্থ দ্বারা আংশিক অধিকৃত থাকতে পারে । যেমন দুটি পাত্রে দুটি বিভিন্ন গ্যাস নিয়ে একত্র সংযুক্ত করলে দেখা যায় যে দুটি গ্যাসের প্রত্যেকেই দুটি পাত্রের মধ্যে ছড়িয়ে পড়ে । আবার যদি একটি পাত্র শূন্য হয় তাহলে ঐ অবস্থায় অপর পাত্রে রক্ষিত গ্যাস দুটি পাত্রই পূর্ণ করে । ব্যাপনসংক্রান্ত পরীক্ষায় সাধারণত গ্যাসকে সচ্ছিদ্র মাধ্যমের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করা হয় ।

ছোট একটি ছিদ্রের মধ্য দিয়ে গ্যাস প্রবাহিত হওয়ার ঘটনাকে বলা হয় **নিঃসরণ**।

একটি গ্যাসভর্তি বেলুনের ভিতর থেকে গায়ের অসংখ্য ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ছিদ্র দিয়ে ধীরে ধীরে গ্যাস বেরিয়ে যায় এবং বেলুনের আয়তন ক্রমশ কমে আসে। এক্ষেত্রে ব্যাপন সংঘটিত হয়। কিন্তু ঐ বেলুনের গায়ে একটি আলপিনের ডগাদ্বারা ছোট একটি ছিদ্র সৃষ্টি করলে (ছিদ্রটি বেলুনের সচ্ছিদ্র দেওয়ালের ছিদ্রের চেয়ে অনেকগুণ বড়) ভিতরের গ্যাস ঐ ছিদ্র দিয়েই বহির্গত হবে এবং বাইরে পরিব্যাপ্ত হবে। এক্ষেত্রে নিঃসরণ ঘটে।

ব্যাপন ও নিঃসরণ একই সূত্র মেনে চলে। সূত্রটি আবিষ্কার করেন গ্রাহাম (T. Graham, 1829)। এই কারণে সূত্রটি গ্রাহাম-সূত্র নামে পরিচিত। সূত্রটি হল, **অপরিবর্তিত চাপে কোন গ্যাসের ব্যাপনের হার তার ঘনত্বের বর্গমূলের ব্যস্ত অনুপাতে পরিবর্তিত হয়।**

যদি v_1 এবং v_2 যথাক্রমে 1 ও 2 নম্বর গ্যাসের ব্যাপনের হার এবং ρ_1 ও ρ_2 ঐ গ্যাস দুটির ঘনত্ব হয়, তাহলে গ্রাহামের সূত্র অনুসারে,

$$\frac{v_1}{v_2}=\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad (14)$$

যেহেতু কোন গ্যাসের আণবিক ওজন একই উষ্ণতায় ও চাপে তার ঘনত্বের সমানুপাতিক, অতএব

$$\frac{v_1}{v_2}=\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (15)$$

M_1 ও M_2 যথাক্রমে 1 ও 2 নম্বর গ্যাসের আণবিক ওজন।

গ্যাসের অণুগুলি গতিশীল হওয়ার জন্যই ব্যাপন হয়। স্বভাবতই ব্যাপনের হার আণবিক বেগের উপর নির্ভরশীল হবে। সুতরাং যদি 1 ও 2 নম্বর গ্যাসের গড় আণবিক বেগ যথাক্রমে c_1 ও c_2 হয়, তাহলে হবে,

$$c_1 \propto v_1 \text{ এবং } c_2 \propto v_2,$$

অর্থাৎ $$\frac{c_1}{c_2}=\frac{v_1}{v_2}.$$

(15) নং সমীকরণে v_1/v_2-এর পরিবর্তে c_1/c_2 ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\frac{c_1}{c_2}=\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \cdots \quad \cdots \quad (16)$$

এই সমীকরণ অনুসারে আপেক্ষিক আণবিক বেগ হিসাব করা যায়।

কোন গ্যাসের ব্যাপনহার যদি v ঘ. সে. প্রতি সেকেণ্ড হয়, তাহলে t সেকেণ্ড সময়ে যে মোট আয়তনের ব্যাপন হবে তার পরিমাণ vt ঘ. সে.। দুটি গ্যাসের ব্যাপনহার যথাক্রমে v_1 ও v_2 হলে এবং গ্যাসদুটির একই আয়তন ব্যাপনিত হতে যদি সময় লাগে যথাক্রমে t_1 ও t_2 সেকেণ্ড, তাহলে

$$v_1t_1=v_2t_2$$

বা

$$\frac{t_1}{t_2}=\frac{v_2}{v_1} \quad \cdots \quad \cdots \quad (17)$$

(14), (16) ও (17) নম্বর সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{t_1}{t_2}=\frac{v_2}{v_1}=\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}} \quad \cdots \quad (18)$$

এবং

$$\frac{t_1}{t_2}=\frac{v_2}{v_1}=\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \cdots \quad (19)$$

একই উষ্ণতায় ও চাপে একই পাত্রের মধ্য থেকে দুটি গ্যাসের একই আয়তন ব্যাপনিত হতে যে সময় লাগে তা মাপলে গ্যাস দুটির ঘনত্ব-অনুপাত জানা যাবে। একটি গ্যাসের ঘনত্ব জানা থাকলে অপর গাসের ঘনত্ব সহজেই হিসাব করা যাবে।

উদাহরণ (i) : হাইড্রোজেনের গড় আণবিক বেগ ঘণ্টায় 8000 কিলোমিটার হলে একই উষ্ণতায় ও চাপে নাইট্রোজেনের গড় আণবিক বেগ কত হবে ?

(16) নং সমীকরণ অনুসারে $c_{N_2}/c_{H_2}=\sqrt{M_{H_2}/M_{N_2}}$

বা $c_{N_2}=c_{H_2}\sqrt{M_{H_2}/M_{N_2}}$

$$=8000\sqrt{\frac{2}{28}}=2692$$ কি. মি. প্রতি ঘণ্টা।

উদাহরণ (ii) : প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের সমায়তনিক মিশ্রণে হাইড্রোজেনের ব্যাপনের হার যদি 1 ঘ. সে. প্রতি সেকেণ্ড হয় তবে 1 গ্রাম অণু অক্সিজেনের ব্যাপন হতে কত সময় লাগবে ?

(15) নং সমীকরণ থেকে,

$$\frac{v_{O_2}}{v_{H_2}}=\sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{O_2}}}=\sqrt{\frac{2}{32}}=\frac{1}{4}$$

$$v_{O_2}=\frac{v_{H_2}}{4}=\frac{1}{4}$$ ঘ. সে. প্রতি সেকেণ্ড।

প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু অক্সিজেনের আয়তন 22400 ঘ. সে.। এই আয়তন ব্যাপনিত হতে সময় লাগবে 4×22400 সেকেণ্ড বা $4\times22400/60\times60$ ঘণ্টা $=24$ ঘ. 53 মি. 4 সে.।

উদাহরণ (iii) : কার্বন ডাই অক্সাইড ও ওজোনের ব্যাপন বেগ দেখা গেল 0·58 : 0·542. কার্বন ডাই অক্সাইডের পরিচিত আণবিক গুরুত্ব থেকে ওজোনের আণবিক গুরুত্ব (ওজন) নির্ণয় কর। (কলিকাতা 1970)

(15) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

$$\sqrt{\frac{M_{O_3}}{M_{CO_2}}}=\frac{v_{CO_2}}{v_{O_3}}$$

সুতরাং $M_{O_3}=\left(\frac{v_{CO_2}}{v_{O_3}}\right)^2\times M_{CO_2}=\left(\frac{0·58}{0·542}\right)^2\times44=50·39.$

গ্যাস ধ্রুবক *R*-এর মান নির্ণয় (Determination of the values of the gas constant *R*) **:** প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় হাইড্রোজেন গ্যাসের ঘনত্ব 0·089 গ্রাম/লিটার। হাইড্রোজেনের আণবিক ওজন 2·016 হওয়ায় প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় তার গ্রাম আণবিক আয়তন হবে 2·016/0·089 বা 22·4 লিটার। কোন গ্যাসের আণবিক ওজন হাইড্রোজেনের তুলনায় যতগুণ বেশি তার ঘনত্বও হাইড্রোজেন অপেক্ষা ততগুণ বেশি হবে। সুতরাং যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই গ্রাম আণবিক আয়তন হবে, প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে, 22·4 লিটার। অ্যাভোগ্যাড্রো সূত্র অনুসারে একই চাপে ও উষ্ণতায় একই আয়তনে বিভিন্ন গ্যাসের অণুসংখ্যা সমান হওয়ায় এক গ্রাম অণু যে কোন গ্যাসের অণুসংখ্যা একই হবে। এই সংখ্যাকে বলা

হয় অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা (Avogadro number) এবং একে এই পুস্তকে N দ্বারা প্রকাশ করা হবে।

প্রমাণ চাপ = 76 সে. মি. পারদ, প্রমাণ উষ্ণতা $= 0°C = 273°A$। এই অবস্থায় কোন গ্যাসের গ্রাম আণবিক আয়তন $= 22{\cdot}4$ লি. $= 22,400$ ঘ. সে.।

আদর্শ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে

$$PV = RT \qquad \text{বা } R = \frac{PV}{T} \qquad \cdots \qquad (20)$$

এই সমীকরণে P, V এবং T-এর মান বসালে R-এর মান পাওয়া যাবে। কিন্তু তার পূর্বে R-এর একক সম্পর্কে একটু আলোচনা করা দরকার। সে. গ্রা. সে. (c. g. s.) এককে P-কে প্রকাশ করা হয় ডাইন সে. মি.$^{-2}$, V-কে প্রকাশ করা হয় ঘ. সে. এবং T-কে প্রকাশ করা হয় $°A$ এককে। সুতরাং,

$$R\text{-এর একক} = \frac{P\text{-এর একক} \times V\text{-এর একক}}{n\text{-এর একক} \times T\text{-এর একক}}$$

$$= \frac{\text{ডাইন} \times \text{ঘ. সে.}}{\text{সে. মি.}^2 \times °A} \Big/ \text{গ্রাম অণু}$$

$$= \text{আর্গ/ডিগ্রী/গ্রাম অণু।}$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{76 \times 13{\cdot}6 \times 981 \times 22{,}400}{273}$$

$$= 8{\cdot}314 \times 10^7 \text{ আর্গ/ডিগ্রী/গ্রাম অণু} \qquad \cdots \qquad (21)$$

কারণ চাপ $P = 76 \times 13{\cdot}6 \times 981$ ডাইন/সে. মি.^{2}; পারদের ঘনত্ব $= 13{\cdot}6$ গ্রা./ঘ. সে. এবং মাধ্যাকর্ষণজনিত ত্বরণ $= 981$ সে. মি./সে.^{2}।

R-এর অন্যান্য একক : যেহেতু 1 জুল $= 10^7$ আর্গ এবং $4{\cdot}184$ জুল $= 1$ ক্যালরি। অতএব

$$R = \frac{8{\cdot}314 \times 10^7}{10^7} = 8{\cdot}314 \text{ জুল/ডিগ্রী/গ্রাম অণু} \qquad \cdots \qquad (22)$$

$$= \frac{8{\cdot}314}{4{\cdot}184} = 1{\cdot}987 \text{ ক্যালরি/ডিগ্রী/গ্রাম অণু} \qquad \cdots \qquad (23)$$

এ ছাড়া আরও একটি এককে R-এর মান প্রকাশ করা যায়।

$P=76$ সে. মি. $=1$ বায়ুমণ্ডল ; $V=22{\cdot}4$ লিটার এবং $T=273^\circ A$ ধরলে

$$R=\frac{1\times22{\cdot}4}{273}\ \frac{\text{বায়ুমণ্ডল}\times\text{লিটার}}{\text{ডিগ্রী}}\Big/\text{গ্রাম অণু}$$

$$=0{\cdot}0821 \text{ লি. বায়ুমণ্ডল/ডিগ্রী/গ্রাম অণু} \qquad \cdots \qquad (24)$$

গ্যাসের গতিবাদ (Kinetic theory of gases)

গ্যাসের গতিবাদ : গ্যাসের জ্ঞাত ধর্মসমূহের ব্যাখ্যার জন্য **গ্যাসের গতিবাদ**-এর জন্ম হয়। বহু বৈজ্ঞানিকের চেষ্টার ফল হিসাবে গতিবাদের উৎপত্তি হলেও প্রধানত ম্যাক্সওয়েল (J. C. Maxwell, 1860) এবং বোল্‌ট্‌সম্যান (L. Boltzmann, 1868) এর সঠিক রূপটি প্রদান করেন। গতিবাদ দ্বারা গ্যাসের সব ধর্মকেই ব্যাখ্যা করা যায়। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে বহু বিচ্যুতি অবশ্য লক্ষ্য করা যায়। প্রকৃত গ্যাস এবং এইসব বিচ্যুতি সম্পর্কে পরে আলোচনা করা হবে। যেসব গ্যাস সকল অবস্থায় গ্যাস-সূত্রসমূহ মেনে চলে তাদের বলা হয় **আদর্শ গ্যাস** (ideal gas)। গতিবাদের মূল ধারাগুলির সংক্ষিপ্ত ভাষ্য নিম্নরূপ।

কোন নির্দিষ্ট গ্যাস একই ভরবিশিষ্ট ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণাদ্বারা গঠিত। এই কণাগুলির নাম অণু (molecule)। অণুগুলি সম্পূর্ণরূপে স্থিতিস্থাপক (elastic), গোলাকার কঠিন পদার্থ।

অণুগুলি উচ্চ ও অসম বেগসম্পন্ন, পাত্রের মধ্যে সবদিকে সরলরেখায় ভ্রমণরত। ভ্রাম্যমাণ অবস্থায় অণুগুলির পরস্পরের মধ্যে সংঘর্ষ ঘটে এবং অণুগুলির সঙ্গে পাত্রের দেয়ালের সংঘর্ষ ঘটে। দেয়ালের সংগে সংঘর্ষের ফলে চাপের উৎপত্তি ঘটে। সংঘর্ষের ফলে অণুগুলির গতির দিক ও মাত্রার পরিবর্তন ঘটে।

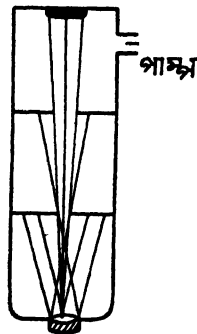
কমচাপে অণুগুলি পারস্পরিক আকর্ষণবর্জিত। এদের সম্মিলিত আয়তন পাত্রের আয়তনের তুলনায় অত্যন্ত কম। তাই অণুগুলির নিজস্ব আয়তনকে সবসময়েই উপেক্ষা করা যায়।

উষ্ণতা অণুগুলির গতীয়শক্তির পরিমাপক। প্রকৃতপক্ষে অণুগুলির গতীয়শক্তি পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক। উষ্ণতা স্থির থাকলে অণুগুলির গড়বেগ ও গড় গতীয়শক্তি নির্দিষ্ট থাকে।

গতিবাদের পক্ষে প্রমাণ (Evidences in favour of the kinetic theory) : গতিবাদের সবগুলি ধারণাকে প্রত্যক্ষভাবে প্রমাণ করা সম্ভব নয়। কিন্তু পরোক্ষভাবে এইসব ধারণার সত্যতা নিরূপণ করা যায়।

গ্যাসের অণুসমূহ যে উচ্চবেগসহ সকলদিকে চলমান তা বোঝা যাবে কোথাও একটি উদ্বায়ী গন্ধদ্রব্যের শিশির মুখ খুলে দিয়ে। দেখা যায় পার্শ্ববর্তী স্থানসমূহে গন্ধ পরিব্যাপ্ত হতে সময় লাগে খুবই কম, অর্থাৎ গন্ধদ্রব্যের অণুগুলি বাষ্পীয় (গ্যাসীয়) অবস্থায় তীব্রবেগে চলতে শুরু করে। আবার এই গন্ধ যে বহুদূর পর্যন্ত অগ্রসর হয় না তার দ্বারা প্রমাণ হয় যে অণুগুলি চতুষ্পার্শ্বস্থ বায়ুর অণুসমূহের বাধা সম্পূর্ণ অতিক্রম করতে সমর্থ হয় না। বায়ুর অণুগুলির সংগে সংঘর্ষের ফলে তাদের গতিপথের দিকপরিবর্তন হয় এবং শেষ পর্যন্ত অণুগুলি স্বল্প পরিসরের মধ্যেই ঘোরাফেরা করতে বাধ্য হয়। প্রসারণদ্বারা গ্যাস শূন্যস্থান পূর্ণ করতে পারে। গ্যাস যদি চলমান কণাদ্বারা গঠিত হয় তবেই এইরূপ হওয়া সম্ভব।

গ্যাসের ক্ষেত্রে ব্রাউনীয় গতির (পরে আলোচ্য) অস্তিত্ব উপরের ধারণাগুলিকে সমর্থন করে।

গ্যাসীয় অণুসমূহের সরলরৈখিক বেগ ডুনয়ারের (Dunoyer, 1911) পরীক্ষাদ্বারা প্রথম প্রমাণিত হয়। এই পরীক্ষায় তিনি খাড়া একটি শূন্যীকৃত

চিত্র 1·0. ডুনয়ারের পরীক্ষা

নলের মধ্যে কেন্দ্রস্থলে ছিদ্রসমন্বিত দুটি পার্টিশন স্থাপন করে নলটিকে মোট তিনটি কক্ষে বিভক্ত করেন এবং নিম্নতম কক্ষে অল্প সোডিয়াম ধাতু রেখে উত্তপ্ত করে সোডিয়াম বাষ্প তৈরী করেন। দেখা যায় যে বেশির ভাগ

সোডিয়াম বাষ্প প্রথম কক্ষের ঠাণ্ডা দেয়ালগুলির পৃষ্ঠদেশে সঞ্চিত হয়। অল্প পরিমাণ দ্বিতীয় কক্ষের ছাদে এবং আরও অল্প পরিমাণ তৃতীয় কক্ষের ছাদে জমা হয়। সরলরৈখিক বেগ থাকলে সোডিয়াম অণুগুলি, জ্যামিতিক দিক থেকে বিচার করলে, দ্বিতীয় ও তৃতীয় কক্ষের ছাদের যে অংশে সঞ্চিত হওয়া উচিত সেই অংশেই সঞ্চিত হয়। পরন্তু যেহেতু অণুগুলির সরলরৈখিক বেগ বজায় থাকে অতএব বাষ্পীয় অবস্থায় তাদের মধ্যে পারস্পরিক আকর্ষণ বা বিকর্ষণ খুবই কম হয়।

গতিবাদের সপক্ষে সবচেয়ে বড় প্রমাণ এই যে গতিবাদ থেকে শুরু করে গ্যাসের পরিচিত সব সূত্রগুলিই উপপাদন করা যায়।

বেগের উপাংশসমূহ (Velocity components): একটি নির্দিষ্ট অণুর বেগ যদি c হয়, তাহলে c-কে পরস্পর লম্বভাবে অবস্থিত তিনটি অক্ষে u, v এবং w উপাংশসমন্বিত একটি ভেক্টর দ্বারা প্রকাশ করা যায়। এর ফলে পাওয়া যায়,

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (25)$$

c বেগ-সমন্বিত সকল অণুর ক্ষেত্রেই (25) নং সমীকরণ প্রযোজ্য হবে, তা অণুগুলির গতির দিক যাই হোক না কেন। বিভিন্ন ক্ষেত্রে u, v এবং w-এর মান অবশ্য পৃথক হতে পারে। যেহেতু সকল দিকে ভ্রমণের সম্ভাবনা একই হবে, সেই কারণে যে কোন অক্ষের সমান্তরাল উপাংশের গড় মান শূন্য হবে। যেমন $\overline{u}$, অর্থাৎ u-উপাংশের গড় মানের ক্ষেত্রে দেখা যাচ্ছে যে পরস্পর বিপরীতদিকে উপাংশসমূহের একই সম্ভাবনা থাকায় $+u$ এবং $-u$ সমানভাবে সম্ভব হবে, ফলে তাদের গড়, $\overline{u}$, শূন্য হবে। পক্ষান্তরে একটি অক্ষের সমান্তরাল বেগ-উপাংশের বর্গের গড়, যেমন $\overline{u^2}$, কখনো শূন্যের সমান হবে না, কেননা কোন রাশির বর্গ সব সময়েই ধনাত্মক। আবার যেহেতু বেগের কোন একটি নির্দিষ্ট দিক অপর কোন দিক অপেক্ষা অগ্রাধিকার পেতে পারে না, অতএব অপর দুটি অক্ষের ক্ষেত্রেও উপাংশের মান একই হবে। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে,

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (26)$$

(25) ও (26) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \tfrac{1}{3} c^2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (27)$$

যদি অণুসমূহ একই বেগ c সহকারে চলে তাহলে (27) নং সমীকরণ প্রযোজ্য হবে।

গড় বর্গবেগের বর্গমূল (Root mean square velocity): একটি নির্দিষ্ট গ্যাসে যদি n সংখ্যক অণু থাকে এবং অণুসমূহের মধ্যে n_1 সংখ্যকের বেগ c_1, n_2 সংখ্যকের বেগ c_2, n_3 সংখ্যকের বেগ c_3 প্রভৃতি হয়, তাহলে অণুসমূহের গড় বর্গবেগ $\overline{c^2}$ পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণের সাহায্যে।

$$\overline{c^2}=\frac{n_1c_1^2+n_2c_2^2+n_3c_3^2+\cdots}{n_1+n_2+n_3+\cdots}$$

$$=\frac{n_1c_1^2+n_2c_2^2+n_3c_3^2+\cdots}{n} \qquad \cdots \qquad (28)$$

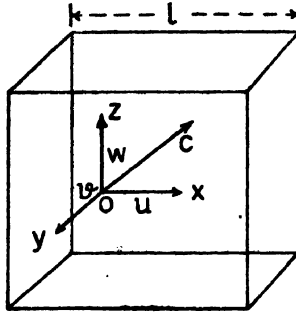
$\overline{c^2}$-এর বর্গমূলকে, অর্থাৎ $\sqrt{\overline{c^2}}$-কে গড় বর্গবেগের বর্গমূল বলা হয়। অণুসমূহের ভ্রমণ-সম্ভাবনা সবদিকে সমান হওয়ায় গড় বেগ শূন্য হয়। এই অসুবিধা দূর করার জন্য গড় বর্গবেগের বর্গমূল, $\sqrt{\overline{c^2}}$ রাশিটি ব্যবহার করা হয়।

গ্যাসের চাপ (The pressure of a gas): ধরা যাক V আয়তন ও l বাহুদৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি ঘনাকার পাত্রে কিছু গ্যাস আবদ্ধ করা হল। প্রতিটি গ্যাসীয় অণুর ভর m, পাত্রমধ্যস্থিত সর্বমোট অণুসংখ্যা N এবং গ্যাসদ্বারা সৃষ্ট চাপ P।

যে কোন একটি অণুর বেগ যদি c হয় তাহলে c-কে পরস্পর সমকোণে অবস্থিত তিনটি অক্ষরেখায়, এক্ষেত্রে x, y এবং z অক্ষরেখায়, তিনটি উপাংশ যথাক্রমে u, v এবং w-তে বিভক্ত করা যেতে পারে। তাহলে

$$c^2=u^2+v^2+w^2.$$

x-অক্ষরেখাকে পাত্রের যে কোন একটি বাহুর সমান্তরাল ধরা হল। অণুটি যখন ডানদিকে যাবে তখন যদি তার বেগ ধনাত্মক হয়, তাহলে যখন বাঁদিকে যাবে তখন তার বেগ হবে ঋণাত্মক। অণুটি প্রতি সেকেণ্ডে দেয়ালের সংগে সংঘর্ষ ঘটাবে u/l বার। যে কোন একবার সংঘর্ষের পূর্বে ভরবেগের (momentum) পরিমাণ হবে mu এবং পরে ভরবেগের পরিমাণ হবে $-mu$, কারণ অণুগুলি সম্পূর্ণভাবে স্থিতিস্থাপক। সুতরাং প্রতি সংঘর্ষে

ভরবেগের পরিবর্তন হবে $mu-(-mu)$ বা $2mu$ এবং প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের পরিবর্তন হবে $2mu \times u/l$ বা $2mu^2/l$ ।

চিত্র 1·1. গ্যাসের চাপ নির্ণয়

একইভাবে y এবং z অক্ষরেখা বরাবর প্রতি সেকেণ্ডে প্রতি অণুর ভরবেগের পরিবর্তন হবে যথাক্রমে $2mv^2/l$ এবং $2mw^2/l$ ।

সুতরাং প্রতি সেকেণ্ডে অণুটির ভরবেগের মোট পরিবর্তন হবে,

$$\frac{2mu^2}{l}+\frac{2mv^2}{l}+\frac{2mw^2}{l}=\frac{2m(u^2+v^2+w^2)}{l}=\frac{2mc^2}{l} \text{ ।}$$

একটিমাত্র অণুর ক্ষেত্রে উপরের হিসাব সঠিক হলেও, যখন সব অণু একসংগে ধরা হবে তখন বেগ c-এর পরিবর্তে অণুসমূহের গড় বর্গবেগের বর্গমূল $\sqrt{\overline{c^2}}$ ব্যবহার করতে হবে। সুতরাং সবগুলি অণুর একত্রে প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের পরিবর্তন হবে

$$\frac{2m\overline{c^2}}{l}\times N=\frac{2mN\overline{c^2}}{l} \text{ ।}$$

নিউটনের সূত্র থেকে জানা যায় যে প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের পরিবর্তন প্রকৃতপক্ষে প্রযুক্ত বলের সমান (ভরবেগের পরিবর্তনের দিক ও বলের ক্রিয়ার দিক অবশ্য একই হতে হবে)। আবার চাপ একক ক্ষেত্রে প্রযুক্ত বলের সমান হওয়ায়,

$$P=\frac{\text{প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন}}{\text{দেয়ালগুলির মোট ক্ষেত্রফল}}$$

$$=\frac{2mN\overline{c^2}}{l\times 6l^2}$$

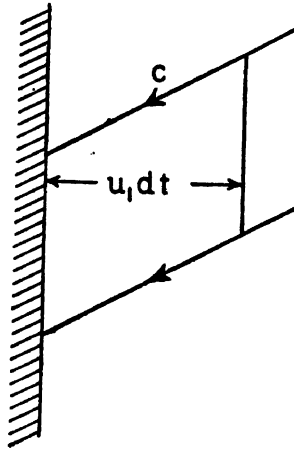
$$= \frac{1}{3} \frac{mN\overline{c^2}}{l^3}$$

$$= \frac{1}{3} \frac{mN\overline{c^2}}{V}, \text{ কারণ } V = l^3$$

অর্থাৎ $$PV = \tfrac{1}{3} mN\overline{c^2} \quad \cdots \quad (29)$$

(29) নং সমীকরণকে **গতি সমীকরণ** (kinetic equation) বলা হয়ে থাকে। এই সমীকরণ অনুসারে চাপের সঠিক মান পাওয়া গেলেও যেভাবে এই সমীকরণের উপপাদন করা হয়েছে তা সন্তোষজনক নয়। এক্ষেত্রে পাত্রটিকে ঘনাকার ধরে বিষয়টিকে অতিমাত্রায় সরল করা হয়েছে। এজন্য গ্যাসের চাপ সংক্রান্ত সমীকরণ বা গতি সমীকরণ উপপাদনের অনেকগুলি পদ্ধতির উদ্ভব হয়েছে। খুব সঠিক পদ্ধতিগুলি গাণিতিক দিক থেকে খুবই জটিল, আবার খুব সরলগুলি, উপরের মতই, মোটেই সন্তোষজনক নয়। অতি সরল পদ্ধতিগুলিতে দেয়ালের সংগে সংঘর্ষের পরিমাণ নির্ণয়ে ভুল থেকে যায়। নিম্নবর্ণিত বিকল্প উপপাদন এইপ্রকার ত্রুটি থেকে মুক্ত এবং গাণিতিক দিক থেকেও মোটামুটি কম জটিল।

গ্যাসের চাপ—বিকল্প উপপাদন (The pressure of a gas—alternative derivation) **:** ধরা যাক একটি নির্দিষ্ট আয়তন V ঘন সেণ্টিমিটারে গ্যাসের অণুসংখ্যা N। এর মধ্যে প্রতি ঘন সেণ্টিমিটারে n_a সংখ্যক অণু দিক-নির্বিশেষে একই বেগ c_a সহকারে ভ্রাম্যমাণ। এই n_a সংখ্যক অণুর মধ্যে প্রতি ঘন সেণ্টিমিটারে n_1 সংখ্যক অণুর একটি নির্দিষ্ট দিকে বেগের উপাংশ u_1 ধরা যাক। ঐ একই দিকে প্রতি ঘন সেণ্টিমিটারে n_2 সংখ্যক অণুর বেগ-উপাংশ u_2, n_3 সংখ্যক অণুর বেগ-উপাংশ u_3 প্রভৃতি ধরা যাক। n_1 অণুর গতিবেগের দিকের সংগে সমকোণে পাত্রের দেয়ালের এক বর্গ সেণ্টিমিটার পরিমিত ক্ষেত্র কল্পনা করা যাক। অণুগুলির বেগ-উপাংশ u_1-এর দিক এই দেয়ালের সংগে সমকোণ সৃষ্টি করে। অত্যণুক dt সময়ে দেয়ালের এক বর্গ-সেণ্টিমিটার ক্ষেত্রে যে অণুগুলি আঘাত হানবে তাদের সংখ্যা হল সময়ের শুরুতে চিত্রায়িত (চিত্র নং 1·2) ক্ষুদ্র আয়তনে যে সকল অণু ছিল তাদের মোট সংখ্যার সমান। এই ক্ষুদ্রায়তনিক ক্ষেত্রের দৈর্ঘ্য u_1dt এবং যেহেতু এর প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল 1 বর্গ সেণ্টিমিটার, অতএব এর আয়তনও হবে u_1dt। ঐ আয়তনে বিবেচ্য অণুর সংখ্যা হবে n_1u_1dt। যেহেতু n_1u_1dt সংখ্যক অণু dt

সময়ে দেয়ালের 1 বর্গ সেণ্টিমিটার ক্ষেত্রে আঘাত করে, সুতরাং 1 ব. সে. ক্ষেত্রে প্রতি একক সময়ে আঘাতের হার হবে n_1u_1। অণুগুলি সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক হওয়ায় দেয়ালের সংগে আঘাতের পূর্বে ও পরে তাদের বেগের পরিমাণ একই থাকবে এবং নির্দিষ্ট অক্ষ এবং প্রারম্ভিক ও শেষ দিকের মধ্যে

চিত্র 1·2. দেয়ালের সংগে অণুসমূহের সংঘর্ষ

সৃষ্ট কোণও একই হবে। অতএব m ভরবিশিষ্ট একটি অণুর অক্ষের সংগে সমান্তরালে এবং দেয়ালের দিকে সংঘর্ষের পূর্বের ভরবেগ হবে mu_1 এবং সংঘর্ষের পরে বিপরীতদিকে ভরবেগ হবে mu_1। ফলে দেয়ালের সংগে লম্বভাবে ঘটমান প্রতি সংঘর্ষের জন্য ভরবেগের পরিবর্তন হবে $2mu_1$। ঐ নির্দিষ্টদিকে u_1 বেগ-উপাংশবিশিষ্ট সকল অণুর জন্য একক সময়ে, অর্থাৎ n_1u_1 সংখ্যক অণুর জন্য, ভরবেগের পরিবর্তন হবে $2mn_1u_1^2$। যেহেতু একটি অর্ধগোলকের উপর সর্বপ্রকারের আপতন-দিক সম্ভব, সুতরাং

প্রতি একক সময়ে ভরবেগের পরিবর্তন $= 2m\Sigma nu^2$ $\cdots$ (30)

সমাহার রাশিটির সংজ্ঞা হবে,

$$\Sigma nu^2 = \tfrac{1}{2}(n_1u_1^2 + n_2u_2^2 + n_3u_3^2 + \cdots)$$

অর্ধগোলকের জন্য, অর্থাৎ সেইসব অণুর জন্য যারা দেয়ালের 1 ব. সে. ক্ষেত্রের দিকে ধাবমান, সমাহার হওয়ায় $\frac{1}{2}$ দিয়ে গুণ করা হয়। বেগ-উপাংশসমূহের গড় বর্গ $\overline{u_a^2}$-কে নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

$$\overline{u_a^2} = \frac{n_1u_1^2 + n_2u_2^2 + n_3u_3^2 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} \quad \cdots \quad (31)$$

যেহেতু $n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$, অর্থাৎ একই বেগ c_a-সমন্বিত সকল অণুর যোগফল $= n_a$, অতএব (30) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\text{প্রতি একক সময়ে ভরবেগের পরিবর্তন} = 2m \times \tfrac{1}{2} n_a \overline{u_a^2}$$
$$= mn_a\overline{u_a^2} \quad \cdots \quad (32)$$

(27) নং সমীকরণ অনুসারে $\overline{u_a^2} = \frac{1}{3}c_a^2$. সুতরাং

$$\text{প্রতি একক সময়ে ভরবেগের পরিবর্তন} = \tfrac{1}{3} mn_a c_a^2 \quad \cdots \quad (33)$$

সকল অণুর সংঘর্ষের ফলে উদ্ভূত ভরবেগ-পরিবর্তন নির্ণয় করতে হলে সম্ভাব্য সকলপ্রকার বেগের জন্য (33) নং সমীকরণের রাশিগুলির সমাহার নির্ণয় করা প্রয়োজন। অতএব

$$\text{প্রতি একক সময়ে ভরবেগের মোট পরিবর্তন} = \tfrac{1}{3} mn\overline{c^2} \quad \cdots \quad (34)$$

এখানে n হল প্রতি একক আয়তনে অণুর সংখ্যা, $\overline{c^2}$ হল (31) নং সমীকরণের ন্যায় সমীকরণ দ্বারা সংজ্ঞায়িত গ্যাসমধ্যস্থ সকল অণুর বেগের বর্গের গড়। যেহেতু গ্যাসের সমগ্র আয়তন V এবং এই সমগ্র আয়তনে অণুসংখ্যা N, অতএব n হবে N/V-এর সমান। (34) নং সমীকরণে n-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\text{প্রতি একক সময়ে ভরবেগের মোট পরিবর্তন} = \tfrac{1}{3} mN\overline{c^2}/V \quad \cdots \quad (35)$$

বলবিদ্যা থেকে জানা যায় যে কোন বস্তুর উপর ক্রিয়াশীল বল ভরবেগের পরিবর্তনের হারের, অর্থাৎ প্রতি একক সময়ে ভরবেগের পরিবর্তনের, সমান। চাপ হল প্রতি একক ক্ষেত্রের উপর ক্রিয়াশীল বল। সুতরাং চাপ প্রতি একক ক্ষেত্রের জন্য একক সময়ে ভরবেগের মোট পরিবর্তনের সমান হবে। প্রকৃতপক্ষে (35) নং সমীকরণে লব্ধ রাশিটিই এই চাপের সমান, কেননা এই রাশিটি দেয়ালের 1 ব. সে. ক্ষেত্রের উপর সংঘর্ষের জন্য প্রাপ্ত ভরবেগের মোট পরিবর্তন সূচিত করে। অতএব চাপ

$$P = \tfrac{1}{3} mN\overline{c^2}/V$$

বা $$PV = \tfrac{1}{3} mN\overline{c^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (36)$$

$$= \tfrac{2}{3}.\tfrac{1}{2}\, mN\overline{c^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (37)$$

একটি অণুর গড় গতীয় শক্তি $\frac{1}{2}m\overline{c^2}$। সুতরাং নির্দিষ্ট আয়তনে উপস্থিত সকল অণুর গতীয় শক্তির সমষ্টি হবে $\frac{1}{2}mN\overline{c^2}$। (37) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে কোন গ্যাসের চাপ ও আয়তনের গুণফল ঐ গ্যাসের অণুসমূহের মোট গতীয়শক্তির দুই-তৃতীয়াংশের সমান।

বয়েলের সূত্র (Boyle's law) : আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির শক্তির উদ্ভব হয় তাদের অণুগুলির গতিবিধির জন্য। অর্থাৎ গ্যাসের শক্তি সম্পূর্ণত গতীয় শক্তি। গ্যাসকে উত্তপ্ত করলে তার উষ্ণতা বাড়ে এবং প্রযুক্ত তাপশক্তি গতীয়শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। ফলে গতীয়শক্তির যথাযথ বৃদ্ধি ঘটে। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে কোন গ্যাসের উষ্ণতা ও গতীয়শক্তির মধ্যে একটি প্রত্যক্ষ সম্পর্ক থাকবে, অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় কোন গ্যাসের গতীয় শক্তি ধ্রুবক হবে। অতএব (37) নং সমীকরণ থেকে স্থির উষ্ণতায় পাওয়া যাবে,

$$PV = \text{ধ্রুবক}।$$

এটি বয়েল সূত্রের গাণিতিক রূপ। এইভাবে গতিবাদ থেকে বয়েল সূত্র উপপাদন করা গেল।

অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র (Avogadro's law) : একই আণবিক ওজনবিশিষ্ট দুটি বিভিন্ন গ্যাসকে একটি পাত্রে আবদ্ধ করা হলে অণুসমূহের প্রারম্ভিক গতীয়শক্তি বিভিন্ন হবে। কিন্তু ক্রমাগত সংঘর্ষের ফলে শেষপর্যন্ত অণুসমূহের গতীয়শক্তি একই হবে। স্থিতিস্থাপক সংঘর্ষে শক্তিবিনিময় কেবলমাত্র সংঘর্ষকারী কণার ভর ও দ্রুতির উপর নির্ভর করে, তাদের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না। এইজন্য গতীয় দিক থেকে অণুগুলির মধ্যে কোন পার্থক্য থাকবে না এবং উভয় গ্যাসের অণুগুলির গড় গতীয় শক্তি একই হবে। সুতরাং একই উষ্ণতায় একই ভরবিশিষ্ট অণুসমন্বিত দুটি বিভিন্ন গ্যাসের গড় আণবিক গতীয়শক্তি $\frac{1}{2}m\overline{c^2}$ ধ্রুবক হবে। ম্যাক্সওয়েল (J. C. Maxwell) দেখান যে ভরনিরপেক্ষভাবে সকল অণুর ক্ষেত্রেই এই নিয়ম প্রযোজ্য হবে। তাঁর আবিষ্কৃত বেগবণ্টন সূত্রের (পরে আলোচিত) সাহায্যে তিনি এই সিদ্ধান্তে উপনীত হন।

দুটি পৃথক গ্যাসের চাপ (P), উষ্ণতা (T) এবং আয়তন (V) যদি একই হয় এবং গ্যাসদুটির অণুসংখ্যা, অণুর ভর এবং গড় বর্গবেগ যদি যথাক্রমে $N_1, m_1, \overline{c_1^2}$ এবং $N_2, m_2, \overline{c_2^2}$ হয়, তাহলে গতি সমীকরণ (36) অনুসারে,

$$PV = \frac{1}{3}m_1N_1\overline{c_1^2} = \frac{1}{3}m_2N_2\overline{c_2^2} \qquad \cdots \qquad (38)$$

আবার গ্যাসদুটির উষ্ণতা একই হওয়ায় ম্যাক্সওয়েলের মতানুসারে তাদের গড় আণবিক গতীয়শক্তি একই হবে। অর্থাৎ

$$\tfrac{1}{2}m_1\overline{c_1^2} = \tfrac{1}{2}m_2\overline{c_2^2}$$

এই ফল (38) নং সমীকরণের সংগে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$N_1 = N_2.$$

অর্থাৎ একই চাপ ও উষ্ণতায় একই আয়তন দুটি বিভিন্ন গ্যাসের (অর্থাৎ সকল গ্যাসের) অণুসংখ্যা একই হবে। এটিই হল অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র।

গতীয় শক্তি ও উষ্ণতা (Kinetic energy end temperature) : আদর্শ গ্যাসের অণুসমূহের গড় গতীয়শক্তি, গতিবাদ অনুসারে, তার পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক। এক গ্রাম অণু কোন গ্যাসের অণুসংখ্যা অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা N-এর সমান। সুতরাং এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট গতীয়শক্তি হবে $\tfrac{1}{2}mN\overline{c^2}$। এই গতীয়শক্তি পরম উষ্ণতা T-এর সমানুপাতিক। অর্থাৎ

$$\tfrac{1}{2}mN\overline{c^2} \propto T$$

বা $$\tfrac{1}{3}mN\overline{c^2} \propto T$$

$$= RT \qquad \cdots \qquad (39)$$

R একটি ধ্রুবক এবং এর নাম গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক। (36) ও (39) নং সমীকরণের সমন্বয়ে এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে পাওয়া যায়।

$$PV = RT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (40)$$

n গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে পাওয়া যায়

$$PV = nRT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (41)$$

কারণ n গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে গ্যাস ধ্রুবকের মান হবে nR।

(38) ও (40) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে, এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য

$$\tfrac{2}{3}.\tfrac{1}{2}mN\overline{c^2} = RT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (42)$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট গতীয়শক্তিকে E_k লিখলে, অর্থাৎ $\tfrac{1}{2}mN\overline{c^2} = E_k$ হলে, (42) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$E_k = \frac{3}{2}RT \qquad \cdots \qquad (43)$$

যেহেতু N এবং $\frac{1}{2}m\overline{c^2}$ সব গ্যাসের ক্ষেত্রে একই হয়, অতএব (43) নং সমীকরণটি গ্যাসের প্রকৃতিনিরপেক্ষ হবে। গতীয়শক্তির পরিচায়ক রাশি-সমূহের মধ্যে বেগের বর্গ থাকায় বোঝা যাচ্ছে যে কোন গ্যাসের আণবিক বেগ নিজেই পরম উষ্ণতার বর্গমূলের সমানুপাতিক। সমানুপাতিক ধ্রুবকটি অবশ্য আণবিক ভরের উপর নির্ভরশীল হবে।

চার্ল্‌স্‌ বা গে-লুসাকের সূত্র (Charles' or Gay Lussac's law): (40) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

$$V = \frac{RT}{P} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (44)$$

R ধ্রুবক হওয়ায় স্থির চাপে, অর্থাৎ P ধ্রুবক হলে

$$V \propto T \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (45)$$

এটিই চার্ল্‌স্‌-সূত্রের গাণিতিক রূপ।

ডাল্টনের আংশিক চাপ সূত্র (Dalton's law of partial pressure): যদি V আয়তনবিশিষ্ট কোন পাত্রে একত্রে আবদ্ধ 1, 2, 3, ··· প্রভৃতি গ্যাসের অণুসংখ্যা, অণুর ভর, অণুসমূহের গড় বর্গবেগ এবং আংশিক চাপ যথাক্রমে $N_1, N_2, N_3, \cdots$; $m_1, m_2, m_3, \cdots$, $\overline{c_1^2}, \overline{c_2^2}, \overline{c_3^2}, \cdots$ এবং $p_1, p_2, p_3, \cdots$ প্রভৃতি হয়, তাহলে (36) নং সমীকরণ অনুসারে,

$$\left.\begin{aligned} p_1V &= \tfrac{1}{3}m_1 N_1 \overline{c_1^2} \\ p_2V &= \tfrac{1}{3}m_2 N_2 \overline{c_2^2} \\ p_3V &= \tfrac{1}{3}m_3 N_3 \overline{c_3^2} \end{aligned}\right\} \qquad \cdots \qquad (46)$$

সমগ্র চাপ (P) নির্ণয়ের জন্য $\frac{1}{3}mN\overline{c^2}$ রাশিটি নির্ণয় করা প্রয়োজন। m, N এবং $\overline{c^2}$ রাশিসমূহ গ্যাসমিশ্রণের বিভিন্ন উপাদানের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হওয়ায় প্রতিটি উপাদানের $\frac{1}{3}mN\overline{c^2}$ রাশি পরস্পর যোগ করে সম্পূর্ণ $\frac{1}{3}mN\overline{c^2}$ পাওয়া যাবে। সুতরাং (36) নং সমীকরণ প্রয়োগ করে পাওয়া যাবে,

$$PV = \tfrac{1}{3}m_1N_1\overline{c_1^2} + \tfrac{1}{3}m_2N_2\overline{c_2^2} + \tfrac{1}{3}m_3N_3\overline{c_3^2} + \cdots \quad (47)$$

(46) ও (47) নং সমীকরণগুলির সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যাবে,

$$PV = p_1V + p_2V + p_3V + \cdots$$

বা $$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \qquad \cdots \quad (48)$$

(48) নং সমীকরণই ডালটনের আংশিক চাপ সূত্রের গাণিতিক রূপ।

গ্রাহামের ব্যাপন সূত্র (Graham's law of diffusion) **:** গতি সমীকরণ $PV = \frac{1}{3}mN\overline{c^2}$ থেকে পাওয়া যায়,

$$\overline{c^2} = \frac{3PV}{mN} = \frac{3P}{mN/V} \qquad \cdots \quad (49)$$

mN এবং V যথাক্রমে গ্যাসের সমগ্র ভর ও সমগ্র আয়তন হওয়ায় mN/V ঘনত্ব ρ-এর সমান হবে। অতএব

$$\overline{c^2} = \frac{3P}{\rho}$$

বা $$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} \qquad \cdots \quad (50)$$

(50) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে নির্দিষ্ট চাপে কোন গ্যাসের অণুসমূহের গড় বর্গবেগের বর্গমূল তার ঘনত্বের বর্গমূলের ব্যস্ত অনুপাতে পরিবর্তিত হয়। ব্যাপনহার (v) আণবিক বেগের (এক্ষেত্রে $\sqrt{\overline{c^2}}$) সংগে সমানুপাতিক হওয়ায় (50) নং সমীকরণ প্রয়োগ করে পাওয়া যাবে,

$$\sqrt{\frac{3P}{\rho}} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (51)$$

অতএব চাপ স্থির থাকলে,

$$v \propto \frac{1}{\sqrt{\rho}} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (52)$$

(52) নং সমীকরণই গ্রাহামের ব্যাপন সূত্রের গাণিতিক রূপ।

যেহেতু ঘনত্ব ও আণবিক ওজন পরস্পরের সমানুপাতিক, সুতরাং কোন গ্যাসের ব্যাপনহার তার আণবিক ওজনের বর্গমূলের ব্যস্তানুপাতিক। অতএব দুটি গ্যাসের আণবিক ওজন বিভিন্ন হলে, তাদের মিশ্রণ থেকে ব্যাপনের

সাহায্যে তাদের পৃথক করা যাবে। এই পদ্ধতিকে অ্যাটমোলিসিস (atmolysis) বলা হয়। এই পদ্ধতির সাহায্যে গ্যাসীয় সমস্থানিক-সমূহকে (isotopes) তাদের মিশ্রণ থেকে পৃথক করা যায়, কারণ পরমাণুভার বিভিন্ন হওয়ায় সমস্থানিকসমূহের ব্যাপনবেগও বিভিন্ন হবে।

গ্যাসের আণবিক বেগ ও ব্যাপনবেগ সমানুপাতিক, কিন্তু ব্যাপনহারের চেয়ে আণবিক বেগ বহুগুণ বেশি হয়। এর কারণ এই যে গ্যাসের অণুসমূহ চলার পথে অন্যান্য অণুসমূহের সংগে প্রতিনিয়ত সংঘর্ষ ঘটাচ্ছে এবং ফলস্বরূপ তাদের গতিপথেরও প্রতিনিয়ত পরিবর্তন ঘটছে। এই বাধা অতিক্রম করে গ্যাসকে ব্যাপনিত হতে হয়। ফলে ব্যাপনিত গ্যাসের অণুসংখ্যা আপেক্ষিক-ভাবে হ্রাস পায়।

আণবিক বেগ (Molecular velocity): কোন গ্যাসের অণুসমূহের চলার বেগ নির্ণয় করা যাবে নিচের মত। (49) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3PV}{mN}} \quad \cdots \quad (53)$$

V গ্যাসের আণবিক আয়তন হলে N হবে অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা এবং mN হবে আণবিক ওজন M-এর সমান। এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে PV-এর পরিবর্তে RT ব্যবহার করা যায়। সুতরাং গড় বর্গবেগের বর্গমূল

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \cdots \quad (54)$$

$\sqrt{\overline{c^2}}$ গড় বেগ $\bar{c}$-এর ঠিক সমান নয়। দুইয়ের মধ্যে সামান্য পার্থক্য আছে। প্রকৃতপক্ষে গড়বেগ $\bar{c}$ গড় বর্গবেগের বর্গমূল $\sqrt{\overline{c^2}}$-এর $\sqrt{8/3\pi}$ গুণ। সুতরাং $\sqrt{\overline{c^2}}$ গড়বেগ $\bar{c}$-এর চেয়ে সামান্য বেশি হবে। তাহলেও $\sqrt{\overline{c^2}}$-এর মান থেকে কোন গ্যাসের আণবিক বেগের পরিমাণ সম্পর্কে মোটামুটি আন্দাজ পাওয়া যায়।

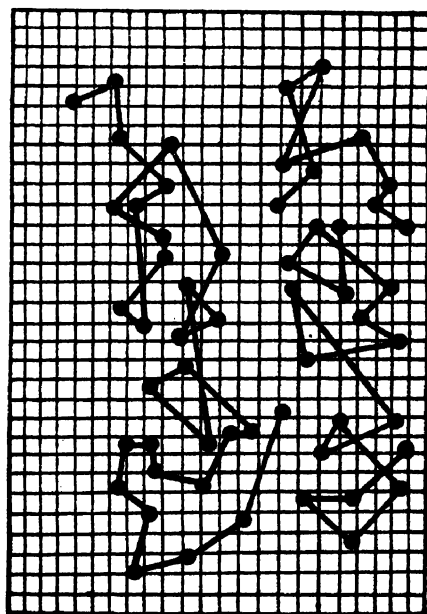
উদাহরণস্বরূপ $0°C$ উষ্ণতায় হাইড্রোজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে, $T = 273°A$ এবং $M = 2$ হওয়ায় এবং R-এর মান $8{\cdot}314 \times 10^7$ আর্গ ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$ ধরে নিলে,

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{3\times 8{\cdot}314\times 10^7\times 273}$$

$$= 184{,}500 \text{ সে.মি. সেকেণ্ড}^{-1},$$

$$= 6{,}643 \text{ কি.মি. ঘণ্টা}^{-1}\text{ ।}$$

সুতরাং হাইড্রোজেনের আণবিক বেগ ঘণ্টায় 6000 কিলোমিটারেরও বেশি। অক্সিজেনের আণবিক বেগ একইভাবে নির্ণয় করে পাওয়া যায় প্রতি সেকেণ্ডে 46,125 সেণ্টিমিটার, অর্থাৎ ঘণ্টায় প্রায় 1600 কিলোমিটার। আণবিক ওজন বৃদ্ধির সাথে সাথে যদিও আণবিক বেগ হ্রাস পায় তবুও উপরের দুটি তথ্য থেকে দেখা যাচ্ছে যে যেকোন গ্যাসের অণুই তীব্রবেগে চলাফেরা করে।

ব্রাউনীয় গতি ও অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা (Brownian movement and Avogadro number) : 1827 খ্রীষ্টাব্দে উদ্ভিদ্‌বিজ্ঞানী

চিত্র 1·8. ব্রাউনীয় গতি

ব্রাউন (Robert Brown) প্রথম লক্ষ্য করেন যে জলে প্রলম্বিত পরাগরেণু সর্বদিকে এলোমেলোভাবে ঘুরে বেড়ায়। গতিবাদ থেকে গ্যাসীয় অণুসমূহের

ক্ষেত্রে যেরূপ আশা করা যায়, পরাগরেণুর ক্ষেত্রে প্রকৃতপক্ষে সেই ঘটনাই লক্ষ্য করা যায়। এই ধরনের এলোমেলো চলনকে **ব্রাউনীয় গতি** বলা হয়। অন্যান্য বহু ধরনের প্রলম্বিত ক্ষুদ্রকণার ক্ষেত্রেও এই গতি দেখা যায়। এই গতি কণাগুলি যে পদার্থ থেকে তৈরী বা যে মাধ্যমে প্রলম্বিত থাকে তাদের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল নয়। মাধ্যম তরল বা গ্যাসীয় হতে পারে। মাধ্যমের সান্দ্রতা বাড়লে ব্রাউনীয় চলনের তীব্রতা হ্রাস পায়। ব্রাউনীয় গতির ব্যাখ্যা দেন পৃথক পৃথক ভাবে ভিনার (Wiener, 1863), র‍্যামজে (W. Ramsay, 1879) এবং গ্যয় (G. Guoy, 1888)। এদের ব্যাখ্যানুসারে প্রলম্বিত কণাসমূহের সংগে মাধ্যমের অণুগুলির অবিরাম ও অসম সংঘর্ষহেতু এই গতির উদ্ভব। অর্থাৎ প্রলম্বিত কণার এলোমেলো চলা, আসলে তাদের চতুষ্পার্শ্বস্থ মাধ্যমের অণুগুলির এলোমেলো চলারই ফলস্বরূপ। অণুসমূহের আকার অত্যন্ত ছোট হওয়ায় তাদের ক্ষেত্রে প্রত্যক্ষ পর্যবেক্ষণ সম্ভব নয়। কিন্তু অপেক্ষাকৃত বড় কণাসমূহের সংগে এই অণুসমূহের সংঘর্ষের ফল অণুবীক্ষণ যন্ত্রসাহায্যে অনুধাবন করা যায়।

পেরাঁ (J. Perrin, 1908) ব্রাউনীয় গতির বিভিন্ন দিক নিয়ে অনেকগুলি পরীক্ষা করেন এবং এই গতির সাহায্যে অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার মান নির্ণয় করেন। অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার মান নির্ণয়ের পদ্ধতিটি নিম্নরূপ।

ধরা যাক, সর্বত্র সমান প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট একটি খাড়া চোঙাকৃতি নলে কিছু গ্যাস নেওয়া হল। এই গ্যাসের উপর মাধ্যাকর্ষণ ব্যতীত অপর

চিত্র 1·4. কণাসমূহের উলম্ব বণ্টন

কোন বলের প্রভাব নেই এবং মাধ্যাকর্ষণ ক্ষেত্রে গ্যাসীয় অণুগুলির মধ্যে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়েছে। স্বভাবতই মাধ্যাকর্ষণ হেতু চোঙের নিচের দিকে আপেক্ষিক-ভাবে অণুসংখ্যা বেশি হবে। ফলে চাপও বেশি হবে। ধরা যাক চোঙের

নিচে থেকে h উচ্চতায় গ্যাসের চাপ P এবং $h+dh$ উচ্চতায় গ্যাসের চাপ $P-dP$। যেহেতু চোঙের মধ্যে সাম্যাবস্থা বর্তমান, অতএব dh উচ্চতার পার্থক্যে অবস্থিত দুটি স্তরের মধ্যে ঊর্ধ্বমুখে ক্রিয়াশীল চাপের পার্থক্য নিম্নমুখে ক্রিয়াশীল মাধ্যাকর্ষণ বলকে সম্পূর্ণ প্রতিতুলিত করবে। চোঙের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল a এবং P চাপে গ্যাসের ঘনত্ব ρ হলে, ঊর্ধ্বমুখে ক্রিয়াশীল বল হবে adP এবং নিম্নমুখে ক্রিয়াশীল বল হবে $a\rho gdh$, কেননা গ্যাসের ভর হল $a\rho dh$ এবং মাধ্যাকর্ষণজনিত ত্বরণ হল g। সুতরাং

$$-adP = a\rho gdh \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (55)$$

যেহেতু উচ্চতা বৃদ্ধির সংগে চাপ হ্রাস পায় সেই কারণে বাঁদিকের রাশিটির আগে বিয়োগচিহ্ন ব্যবহার করা হল। (55) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$-dP = \rho gdh \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (56)$$

গ্যাসের আণবিক ওজন ও আণবিক আয়তন যথাক্রমে M এবং V হলে,

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (57)$$

গ্যাসের গতিবাদ থেকে এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে পাওয়া যায়,

$$PV = \frac{2}{3}E_k$$

বা $$V = \frac{2E_k}{3P} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (58)$$

E_k হল এক গ্রাম অণু গ্যাসের সমগ্র গতীয় শক্তি। সুতরাং

$$\rho = \frac{3MP}{2E_k} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (59)$$

(56) ও (59) নং সমীকরণকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$-dP = \frac{3MPg}{2E_k}\,dh \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (60)$$

বা $$-\frac{dP}{P} = \frac{3Mg}{2E_k}\,dh \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (61)$$

যদি শূন্য উচ্চতায় চাপ P_0 এবং h উচ্চতায় চাপ P হয়, তাহলে (61) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$ln \frac{P_0}{P} = \frac{3Mgh}{2E_k} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (62)$$

চাপ প্রতি একক আয়তনে অণুসংখ্যা n-এর সমানুপাতিক হওয়ায় (62) নং সমীকরণকে নিচের মত লেখা যাবে,

$$ln \frac{n_0}{n} = \frac{3Mgh}{2E_k} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (63)$$

n_0 এবং n যথাক্রমে শূন্য ও h উচ্চতায় দুটি স্তরের একক আয়তনে অণুসংখ্যা। n_0 এবং n যদি h ব্যবধানে অবস্থিত দুটি স্তরের একক আয়তনের অণুসংখ্যা হয় তাহলেও (63) নং সমীকরণ প্রয়োগ করা যাবে। মাধ্যাকর্ষণ ক্ষেত্রে খাড়াদিকে গ্যাসীয় অণুসমূহের বণ্টন হবে এই সমীকরণ অনুসারে।

কোন মাধ্যমে প্রলম্বিত ক্ষুদ্র কণাসমূহের বণ্টনের ক্ষেত্রেও (63) নং সমীকরণের অনুরূপ একটি সমীকরণ নির্ণয় করা যায়। অবশ্য সেক্ষেত্রে মাধ্যমের অণুসমূহ ও কণাগুলিকে সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক ও পারস্পরিক আকর্ষণ-বর্জিত মনে করতে হবে। পের‍্যা তরলমাধ্যমে প্রলম্বিত কণাসমূহের ক্ষেত্রে এই সমীকরণ প্রয়োগ করেন। সেক্ষেত্রে এক গ্রাম অণু গ্যাসের উপর ক্রিয়াশীল সমগ্র মাধ্যাকর্ষণ বল Mg-কে $Nmg(1-\rho'/\rho)$ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা হয়। এখানে N হল অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা এবং ρ ও ρ' হল যথাক্রমে কণা ও মাধ্যমের ঘনত্ব। আর্কিমিডিসের নীতি অনুযায়ী যে কোন প্রলম্বিত কণা তার সম আয়তন মাধ্যমকে অপসারিত করে, ফলে তার ওজন হ্রাস পায়। এই কারণে $(1-\rho'/\rho)$ সংশোধনীটির প্রয়োজন হয়। ম্যাক্সওয়েলের মতে অণুর গড় গতীয় শক্তি $\frac{1}{2}mc^2$ একই উষ্ণতায় সব অণুর ক্ষেত্রে একই হবে, অণুর ভর যাই হোক না কেন। পের‍্যার মতে এই সিদ্ধান্ত ব্রাউনীয় গতির ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য, অর্থাৎ ব্রাউনীয় গতির ক্ষেত্রে একটি কণার গড় গতীয় শক্তি একটি অণুর গড় গতীয়শক্তির সমান হবে। সুতরাং প্রলম্বিত কণার ক্ষেত্রে (63) নং সমীকরণের E_k রাশিটি এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট গতীয়শক্তির সমান হবে। গতিবাদ অনুসারে এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট গতীয়শক্তি হবে $\frac{3}{2}RT$। সুতরাং (63) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$ln \frac{n_0}{n} = \frac{Nmgh}{RT}\left(1-\frac{\rho'}{\rho}\right) \qquad \ldots \qquad (64)$$

যদি কণাগুলিকে গোলাকার ধরা হয় এবং একটি কণার ব্যাসার্ধ r হয়, তাহলে কণাটির ভর m হবে $\frac{4}{3}\pi r^3\rho$, কেননা ρ হ'ল কণার ঘনত্ব। সুতরাং (64) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\frac{RT}{N} ln\frac{n_0}{n} = \frac{4}{3}\pi r^3 gh(\rho-\rho') \quad \cdots \quad (65)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে জ্ঞাত ব্যাসার্ধ এবং ঘনত্ববিশিষ্ট কণাসমূহের ক্ষেত্রে দুটি বিভিন্ন স্তরের কণাসংখ্যার অনুপাত, n_0/n, নির্ণয় করতে পারলে অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা N নির্ণয় করা যাবে।

পেরাঁ এবং তাঁর সহকর্মীগণ প্রথম এই সমীকরণ অনুসারে N-এর মান নির্ণয় করেন। তাঁরা কেন্দ্রাতিগ অংশায়ন (fractional centrifuging) দ্বারা জলে সম আকারের গ্যাম্বোজ ও ম্যাস্টিক কণার প্রলম্বন তৈরী করেন। প্রথমে জলের ঘনত্ব (d_0) এবং প্রলম্বনের ঘনত্ব (d_1) প্রচলিত পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হয়। একটি নির্দিষ্ট ওজনের (w) প্রলম্বনকে 110°C উষ্ণতায় বাষ্পীভবন দ্বারা সম্পূর্ণ শুষ্ক করার পর প্রাপ্ত কঠিনের স্থির ওজন (w_p) নির্ণয় করা হয়। সুতরাং w ওজনের প্রলম্বনে জলের ওজন হবে ($w-w_p$)। প্রলম্বন তৈরী করার সময় আয়তনের কোন পরিবর্তন হয় না ধরে নিলে কণাসমূহের ঘনত্ব (ρ) নিচের সমীকরণ দ্বারা নির্ণয় করা যাবে।

জলের আয়তন + কণাসমূহের আয়তন = প্রলম্বনের আয়তন,

অর্থাৎ
$$\frac{w-w_p}{d_0}+\frac{w_p}{\rho}=\frac{w}{d_1} \quad \cdots \quad (66)$$

কণাসমূহের ব্যাসার্ধ নির্ণয়ের জন্য পেরাঁ স্টোক্স্-এর সূত্র প্রয়োগ করেন। একটি প্রলম্বনকে ভালোভাবে নাড়লে প্রলম্বিত কণাসমূহ প্রলম্বনের সর্বত্র সমভাবে বিতরিত হবে। এই অবস্থায় রেখে দিলে প্রলম্বনের উপরের তল ক্রমশ পরিষ্কার হয়ে যাবে এবং কণাসমূহ নিচের দিকে নেমে যাবে। মাধ্যাকর্ষণের প্রভাবে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হবার পর যদি কণাসমূহ প্রথম দিকে অপরিবর্তনীয় u হারে নিচে নামতে থাকে, তাহলে স্টোক্স্-এর সূত্র অনুযায়ী কণাসমূহের গতিহেতু উৎপন্ন বল হবে $6\pi\eta ru$। η মাধ্যমের সান্দ্রতাংক এবং r কণার ব্যাসার্ধ। এই বল নিম্নমুখী মাধ্যকর্ষণ টানের সমান হবে। অর্থাৎ

$$6\pi\eta ru = \tfrac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho')g \quad \cdots \quad (67)$$

প্রলম্বনের উপরের দিকের স্তরসমূহে পরিষ্কার হতে যে সময় লাগে তা পর্যবেক্ষণ

করে u নির্ণয় করা হয়। মাধ্যমের সান্দ্রতাংক জানা থাকায় এবং উপরে নির্ণীত ρ-এর মান ব্যবহার করে r হিসাব করা হয়। অনেকগুলি পরিমাপের গড় হিসাবে কোন একটি প্রলম্বনের ক্ষেত্রে পের‍্যাঁ r-এর মান $3{\cdot}675 \times 10^{-5}$ সে. মি. পান।

অণুসংখ্যার অনুপাত নির্ণয়ের জন্য পের‍্যাঁ নিম্নবর্ণিত পদ্ধতি ব্যবহার করেন। অনুভূমিকভাবে স্থাপিত একটি অণুবীক্ষণ যন্ত্রের সাহায্যে নির্দিষ্ট উচ্চতায় অণুসংখ্যা গণনা করা হয়। অণুবীক্ষণ যন্ত্রের অভিনেত্রে কেন্দ্রে ছিদ্রবিশিষ্ট একটি চাকা স্থাপন করে দ্রষ্টব্য স্থানের পরিধি কমিয়ে নেওয়ার ফলে এক একবারে গণনার সময়ে পাঁচ-ছয়টির বেশি কণা দেখা যায় না। এইভাবে দুটি নির্দিষ্ট উচ্চতার প্রত্যেকটিতে দুশোবার গণনা করা হয়। কণাগুলির চলনের জন্য প্রকৃত গণনা অসম্ভব হওয়ায় এরূপ ব্যবস্থা অবলম্বন করা হয়। নির্দিষ্ট উচ্চতায় প্রতিবার গণনার গড় মান হিসাব করা হয়। এরূপ দুটি উচ্চতায় নির্ণীত গড়ের অনুপাত থেকে n_0/n হিসাব করা হয়। দুটি উচ্চতার মধ্যে দূরত্ব অণুবীক্ষণ যন্ত্রের উল্লম্ব সরণ দ্বারা নির্ণয় করা হয়।

নির্ণীত উপাত্তসমূহ (63) নং সমীকরণে স্থাপন করে N-এর মান নির্ণয় করা যায়। পের‍্যাঁ $-9°C$ থেকে $60°C$ পর্যন্ত উষ্ণতান্তরে অনেকগুলি পরীক্ষা করেন। এইসব পরীক্ষায় তিনি জলীয় মাধ্যমে এবং জলীয় গ্লিসেরিন মাধ্যমে ম্যাস্টিক ও গ্যাম্বোজের প্রলম্বন ব্যবহার করেন। বিভিন্ন পরীক্ষায় ঘনত্ব পাঁচগুণ পর্যন্ত এবং সান্দ্রতা শতগুণ পর্যন্ত পরিবর্তিত করা হয়। তাঁর নির্ণীত অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার মান $6{\cdot}5 \times 10^{23}$ থেকে $7{\cdot}2 \times 10^{23}$ পর্যন্ত হয়। উল্লেখ্য যে সব পরীক্ষাতেই এই মানের ক্রম (order) একই হয়।

অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার সর্বোত্তম নির্ণীত মান (নির্ণয়ের পদ্ধতি পরে আলোচিত হবে) $6{\cdot}023 \times 10^{23}$। পরবর্তী আলোচনাসমূহে এই মান ব্যবহার করা হবে।

উদাহরণ : $20°C$ উষ্ণতায় জলে প্রলম্বিত স্বর্ণকণার ক্ষেত্রে দেখা গেল যে $0{\cdot}08$ সে. মি. গভীরতার পার্থক্যে কণাসংখ্যার অনুপাত $5{\cdot}83$; কণাসমূহের ঘনত্ব $19{\cdot}3$ গ্রাম ঘ. সে.$^{-1}$; জলের ঘনত্ব $1{\cdot}0$ গ্রাম ঘ. সে.$^{-1}$ এবং কণাসমূহের ব্যাসার্ধ $2{\cdot}1 \times 10^{-6}$ সে. মি.। অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার মান নির্ণয় কর। ($R = 8{\cdot}314 \times 10^{7}$ আর্গ ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$।)

(65) নং সমীকরণে বিভিন্ন রাশির মান বসালে পাওয়া যায়,

$$\frac{8{\cdot}314\times10^{7}\times293}{N}\,ln\,5{\cdot}83$$

$$=\frac{4}{3}\times3{\cdot}14(2{\cdot}1\times10^{-6})^{3}\times0{\cdot}08(19{\cdot}3-1)\times981$$

$$\text{বা } N=\frac{8{\cdot}314\times10^{7}\times293\times2{\cdot}303(\log5{\cdot}83)\times3}{4\times3{\cdot}14\times9{\cdot}261\times10^{-18}\times0{\cdot}08\times18{\cdot}3\times981}$$

$$=7{\cdot}732\times10^{23}.$$

ম্যাক্সওয়েলের বেগবণ্টন সূত্র (Maxwell's law of distribution of velocities) : আণবিক সংঘর্ষজনিত কারণে গ্যাসের বিভিন্ন অণুগুলির বেগ বিভিন্ন হবে। যখন কোন গ্যাসে স্থির অবস্থা বিদ্যমান থাকে, অর্থাৎ যে অবস্থায় গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে বেগের বণ্টন স্থির হয় (কোন নির্দিষ্ট অণুর বেগ অবশ্য পরিবর্তিত হতে পারে), সেই অবস্থায় অণুগুলির মধ্যে বেগের বণ্টন কিরূপ হবে তা প্রথম নিরূপণ করেন ম্যাক্সওয়েল (J. C. Maxwell, 1860)। বেগবণ্টন সূত্র উপপাদন করার জন্য ম্যাক্সওয়েল মনে করেন যে, মণ্ডলের মধ্যে যে কোন বিন্দুতে প্রতি একক আয়তনে উপস্থিত অণুসংখ্যা একই থাকে এবং এই সংখ্যা অত্যন্ত কম চাপেও বেশ বড় হয়; আয়তনের অতি ক্ষুদ্রাংশেও অণুগুলি এলোমেলোভাবে ভ্রমণ করে এবং মণ্ডলের অন্য অংশের ন্যায় এই অংশেও বেগের একই প্রকার বণ্টন হয়। তিনি আরও মনে করেন যে, আণবিক বেগসংক্রান্ত বিষয়ে অণুগুলি সমসারক হবে এবং পৃথক অণুসমূহের বেগ নিয়ত পরিবর্তনশীল হলেও যে কোন মুহূর্তে নির্দিষ্ট বেগসমন্বিত অণুসংখ্যা বা সমগ্র অণুসংখ্যার ভগ্নাংশ একই হবে।

প্রতি একক আয়তনে অণুসংখ্যা n ধরা যাক। যে কোন একটি অণুর বেগ c হলে, c-কে পরস্পর সমকোণে অবস্থিত তিনটি উপাংশে (u, v এবং w) বিভক্ত করা যায়। সেক্ষেত্রে

$$c^{2}=u^{2}+v^{2}+w^{2} \qquad \cdots \qquad (68)$$

যদি মনে করা যায় u, v এবং w-এর মধ্যে কোনরূপ পারস্পরিক নির্ভরতা নেই, তাহলে u উপাংশের মান u এবং $u+du$-এর মধ্যে সীমিত থাকার সম্ভাবনা (probability) কেবলমাত্র u-এর অপেক্ষক হবে। এই সম্ভাবনা

হবে $f(u)\,du$। অন্যান্য উপাংশের ক্ষেত্রে একইভাবে পাওয়া যাবে, v এবং $v+dv$-এর মধ্যে বেগের সম্ভাবনা $f(v)dv$ এবং w এবং $w+dw$-এর মধ্যে বেগের সম্ভাবনা $f(w)dw$। সুতরাং একইসংগে কোন অণুর বেগ-উপাংশসমূহের মান u ও $u+du$, v ও $v+dv$ এবং w ও $w+dw$-এর মধ্যে সীমিত থাকার সম্ভাবনা (W) হবে,

$$W=f(u)\,f(v)\,f(w)\,dudvdw \qquad \ldots \qquad (69)$$

মনে করা যাক যে সমগ্র বেগ c স্থির, কিন্তু পৃথক উপাংশগুলি যথাক্রমে অতিক্ষুদ্র δu, δv এবং δw পরিমাণ পরিবর্তিত হল। এর অর্থ হল বেগের দিকের সামান্য পরিবর্তন হওয়া, অবশ্য দ্রুতির কোন পরিবর্তন হবে না, অর্থাৎ δc শূন্য হবে। δc শূন্য হলে δc^2-ও শূন্য হবে। সুতরাং (68) নং সমীকরণ থেকে ব্যাসকলন দ্বারা পাওয়া যাবে,

$$\delta c^2=\delta(u^2+v^2+w^2)=0$$

$$\text{বা}\quad u\delta u+v\delta v+w\delta w=0 \qquad (70)$$

অণুগুলির বেগ এলোমেলো হওয়ায় এবং কোন নির্দিষ্ট দিক অপেক্ষা অপর কোন নির্দিষ্ট দিকে বেশি সংখ্যক অণুর গমনের সম্ভাবনা না থাকায়, নির্দিষ্ট বেগস্তরে অণুসংখ্যা নির্দেশক অপেক্ষকসমূহ $f(u)$, $f(v)$ বা $f(w)$-এর মান ধ্রুবক হবে। অর্থাৎ

$$\delta[f(u)\,f(v)\,f(w)]=0$$

$$\text{বা}\quad f'(u)\,f(v)\,f(w)\,du+f(u)\,f'(v)\,f(w)\,dv$$
$$+f(u)\,f(v)\,f'(w)\,dw=0 \qquad \cdots \qquad (71)$$

এখানে $f'(u)=\dfrac{df(u)}{du}$; $f'(v)=\dfrac{df(v)}{dv}$ এবং $f'(w)=\dfrac{df(w)}{dw}$।

(71) নং সমীকরণকে $f(u)\,f(v)\,f(w)$ দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{f'(u)}{f(u)}du+\frac{f'(v)}{f(v)}dv+\frac{f'(w)}{f(w)}\,dw=0 \qquad \cdots \qquad (72)$$

(70) নং সমীকরণকে একটি অবাধ গুণক λ-দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$\lambda u\delta u+\lambda v\delta v+\lambda w\delta w=0 \qquad \cdots \qquad (73)$$

(72) ও (73) নং সমীকরণ যোগ করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)}+\lambda u\right]\delta u+\left[\frac{f'(v)}{f(v)}+\lambda v\right]\delta v+\left[\frac{f'(w)}{f(w)}+\lambda w\right]\delta w=0 \quad \cdots \quad (74)$$

নির্দিষ্ট বেগ c-এর উপাংশসমূহের অত্যণুক পরিবর্তনসমূহ δu, δv এবং δw সম্পূর্ণত অবাধ হওয়ায় উপরের সমীকরণের বন্ধনীভুক্ত রাশিগুলির প্রত্যেকটি শূন্যের সমান হবে। অতএব

$$\frac{f'(u)}{f(u)}+\lambda u=0$$

বা $$\frac{f'(u)}{f(u)}=-\lambda u \quad \cdots \quad (75)$$

(75) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যাবে,

$$ln\ f(u)=-\frac{\lambda u^2}{2}+lnA \quad \cdots \quad (76)$$

$ln\ A$ হল সমাকলন ধ্রুবক। এই সমীকরণকে নিচের মতও লেখা যায়,

$$f(u)=A.e^{-\lambda u^2/2} \quad \cdots \quad (77)$$

$\lambda/2$-এর পরিবর্তে $1/\alpha^2$ বসালে পাওয়া যায়,

$$f(u)=A.e^{-u^2/\alpha^2} \quad \cdots \quad (78)$$

একইভাবে (74) নং সমীকরণ থেকে শুরু করে পাওয়া যাবে,

$$f(v)=A.e^{-v^2/\alpha^2} \text{ এবং } f(w)=A.e^{-w^2/\alpha^2} \quad \cdots \quad (79)$$

(69) নং সমীকরণে এই মানগুলি বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$W=A^3.e^{-(u^2+v^2+w^2)/\alpha^2}\,dudvdw$$

$$=A^3.e^{-c^2/\alpha^2}dudvdw \quad \cdots \quad (80)$$

(80) নং সমীকরণের দুটি রাশি A এবং α নির্ণয় করতে হলে নিচের পদ্ধতির সাহায্য নিতে হবে। বেগের উপাংশসমূহের ক্ষেত্রে $+\infty$ থেকে $-\infty$ পর্যন্ত যে কোন মানই সম্ভব হওয়ায় এই সীমার মধ্যে যে কোন মানের সম্ভাবনা এক হবে, অর্থাৎ $f(u)du$-কে $-\infty$ থেকে $+\infty$ সীমার মধ্যে সমাকলিত করলে ফল এক হবে। সুতরাং

$$\int_{-\infty}^{+\infty}f(u)du=1 \quad \cdots \quad (81)$$

(78) নং সমীকরণে প্রাপ্ত $f(u)$-এর মান এখানে বসিয়ে সমাকলিত করলে পাওয়া যাবে,

$$A\pi^{\frac{1}{2}}\alpha=1$$

বা $$A=\frac{1}{\pi^{1/2}\alpha} \quad \cdots \quad (82)$$

A-র এই মান (80) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$W=\frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3}\, e^{-c^2/\alpha^2}\, du dv dw \quad \cdots \quad (83)$$

আয়তক্ষেত্রিক স্থানাংককে মেরুরৈখিক (polar) স্থানাংকে পরিবর্তিত করলে পাওয়া যাবে,

$$W=\frac{1}{\pi^{3/2}\alpha^3}\, e^{-c^2/\alpha^2}\, c^2 dc \sin\theta\, d\theta\, d\phi \quad (84)$$

θ ও $\theta+d\theta$ এবং ϕ ও $\phi+d\phi$ সীমার মধ্যে c-এর দিকে c এবং $c+dc$-এর মধ্যে বেগের সম্ভাবনা (84) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়। দিকনিৰ্বিশেষে c এবং $c+dc$ সীমার মধ্যে বেগসমন্বিত সমগ্র অণুসংখ্যার অংশ dn_c/n নির্ণয় করতে হলে (84) নং সমীকরণকে θ-এর সম্পর্কে 0 থেকে π এবং ϕ-এর সম্পর্কে 0 থেকে 2π সীমার মধ্যে সমাকলিত করতে হবে। সুতরাং

$$\frac{dn_c}{n}=\frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^3}\cdot e^{-c^2/\alpha^2} c^2 dc \quad \cdots \quad (85)$$

গড় বর্গবেগের সমীকরণ হবে

$$\overline{c^2}=\frac{\int_0^\infty c^2 dn_c}{n} \quad \cdots \quad (86)$$

এই সমীকরণে $\frac{dn_c}{n}$-এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\overline{c^2}=\frac{4}{\pi^{\frac{1}{2}}\alpha^3}\int_0^\infty e^{-c^2/\alpha^2} c^4 dc \quad \cdots \quad (87)$$

$$\frac{4}{\pi^{1/2}\alpha^3}\times\frac{3\pi^{1/2}\alpha^5}{8} = 3\alpha^2 \qquad \cdots \qquad (88)$$

সুতরাং $$\alpha^2 = \frac{2\overline{c^2}}{\ } \qquad \cdots \qquad (89)$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$RT = PV = Nm\overline{c^2} \qquad \cdots \qquad (90)$$

বা $$\frac{\overline{c^2}}{3} = \frac{RT}{Nm} = \frac{kT}{m} \qquad \left(k = \frac{R}{N}\right) \qquad \cdots \qquad (91)$$

$$\alpha^2 = \frac{2RT}{Nm} = \frac{2RT}{M} = \frac{2kT}{m} \qquad \cdots \qquad (92)$$

কারণ $Nm = M =$ আণবিক ওজন। $k =$ বোল্‌ট্‌স্‌ম্যান ধ্রুবক। (85) নং সমীকরণে α^2-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\frac{dn_c}{n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 dc \qquad \cdots \qquad (93)$$

বা $$\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2 \qquad \cdots \qquad (94)$$

$\frac{m}{k}$-এর পরিবর্তে $\frac{M}{R}$ বসালে পাওয়া যায়,

$$\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc} = 4\pi\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-Mc^2/2RT} c^2 \qquad \cdots \qquad (95)$$

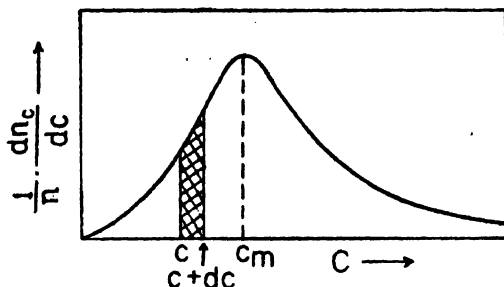
c আণবিক বেগসমন্বিত এক গ্রাম অণু গ্যাসের গতীয় শক্তি E হলে, অর্থাৎ $E = Mc^2/2$ হলে সহজেই দেখানো যায় যে,

$$M^{3/2}c^2dc = (2E)^{\frac{1}{2}}\, dE \qquad \cdots \qquad (96)$$

(95) ও (96) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc} = \frac{2\pi}{(\pi RT)^{3/2}}\, e^{-E/RT} E^{\frac{1}{2}} \qquad (97)$$

(93), (94), (95) এবং (97) সমীকরণগুলি ম্যাক্সওয়েলের বেগবণ্টন সূত্রের বিভিন্ন রূপ।

বেগবণ্টন সূত্রের তাৎপর্য বোঝা যায় $\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc}$-কে বেগ c-এর বিপরীতে স্থাপন করে প্রাপ্ত লেখচিত্র থেকে বিভিন্ন c মানে $\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc}$-এর মান হিসাব করা হয় (94) বা (95) নং সমীকরণ অনুসারে। (1·5) নং চিত্রে প্রদর্শিত মত লেখ পাওয়া যায়।

চিত্র 1·5. গ্যাসের অণুসমূহের বেগবণ্টন (ম্যাক্সওয়েল)

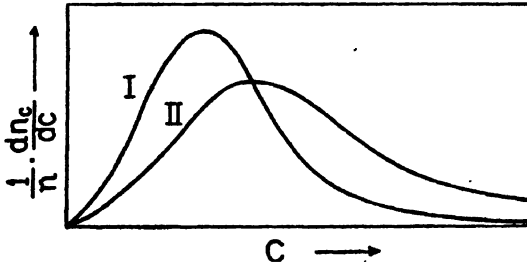
এই লেখের বৈশিষ্ট্যগুলি হ'ল,

(i) dc ভুজদৈর্ঘ্য দ্বারা পৃথকীকৃত দুটি কোটির মধ্যে আবদ্ধ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফল হবে dn_c/n। এই সংখ্যা c এবং $c+dc$-এর মধ্যে বেগসমন্বিত অণুসমূহের সংখ্যা এবং মণ্ডলের সমগ্র অণুসংখ্যার অনুপাত। সুতরাং লেখচিত্র দ্বারা আবদ্ধ সম্পূর্ণ ক্ষেত্র সমগ্র অণুসংখ্যার সমান। স্বভাবতই যে কোন বেগে কোটির (ordinate) দৈর্ঘ্য সেই বেগসমন্বিত অণুসংখ্যার একটি পরিমাপ হবে।

(ii) লেখে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে কোটির দৈর্ঘ্য সর্বাধিক, অর্থাৎ এই বিন্দুর দ্বারা নির্দেশিত বেগসমন্বিত অণুর সংখ্যা সর্বাধিক। এই বিন্দুর বেগকে **সর্বাধিক সম্ভব বেগ** (most probable velocity) বলা হয়।

(iii) বেশির ভাগ অণুর বেগ মাঝারি ধরনের। অত্যল্প ও অত্যুচ্চ বেগসমন্বিত অণুর সংখ্যা খুবই কম হবে।

(iv) উষ্ণতার বৃদ্ধি ঘটালে বণ্টন-লেখের সাধারণ আকারের কোন পরিবর্তন হয় না বটে, তবে সর্বোচ্চ অংশ আরও চ্যাপ্টা হয় এবং সর্বোচ্চ বিন্দুর

উষ্ণতা কমে যায়। এর ফলে সর্বাধিক সম্ভব বেগ বেড়ে যায়, কিন্তু এই বেগসমন্বিত অণুর সংখ্যা কমে যায়। অর্থাৎ বেগের বণ্টন আরও ব্যাপক হয়। (1·6) নং চিত্রে I ও II নম্বর লেখ কম ও বেশি উষ্ণতায় বেগের বণ্টন নির্দেশক।

চিত্র 1·6. বিভিন্ন উষ্ণতায় বেগের বণ্টন (ম্যাক্সওয়েল)

সর্বাধিক সম্ভব বেগ (Most probable velocity) : বেগবণ্টন সূত্র অনুসারে $\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc}-c$ লেখের সর্বোচ্চ বিন্দুর ক্ষেত্রে c-এর সম্পর্কে (94) নং সমীকরণের বিভেদক (differential) 0 হবে। অর্থাৎ

$$\frac{d}{dc}\left[4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-mc^2/2kT}c^2\right]=0$$

বা $$\left(1-\frac{mc^2}{2kT}\right)\cdot ce^{-mc^2/2kT}=0 \quad \cdots \quad (98)$$

যেহেতু 0 বা ∞ বেগের সম্ভাবনা খুবই কম, অতএব যখন $c=c_m$ = সর্বাধিক সম্ভব বেগ, তখন

$$1-\frac{mc^2}{2kT}=0 \quad \cdots \quad (99)$$

অর্থাৎ $$c_m=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \cdots \quad (100)$$

$\frac{k}{m}$ যেহেতু $\frac{R}{M}$-এর সমান, অতএব

$$c_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \cdots \quad (101)$$

গড় বর্গবেগের বর্গমূল $\sqrt{\overline{c^2}}$ হল $\sqrt{3RT/M}$-এর সমান। অতএব সর্বাধিক সম্ভব বেগ ও গড় বর্গবেগের বর্গমূলের মধ্যে সম্পর্ক হবে,

$$c_m = \sqrt{\frac{2}{3}}\sqrt{\overline{c^2}} \quad \cdots \qquad (102)$$

গড় বেগ (The mean velocity) : সমগ্র অণুসংখ্যা n-এর মধ্যে dn_c সংখ্যক অণুর বেগ যদি c এবং $c+dc$-এর মধ্যে থাকে, তাহলে গড়বেগ ($\bar{c}$) হবে,

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c\,dn_c}{n} \qquad (103)$$

0 থেকে ∝ পর্যন্ত সবরকম বেগই যেহেতু সম্ভব, সেইজন্য সমাকলনের সীমা হবে 0 এবং ∝। (94) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত dn_c-এর মান (103) নং সমীকরণে বসিয়ে এবং তারপরে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (104)$$

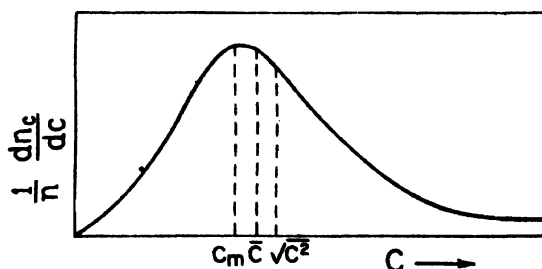
গড় বর্গবেগের বর্গমূলের সংগে তুলনা করে পাওয়া যায়,

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\sqrt{\overline{c^2}} = 0{\cdot}921\sqrt{\overline{c^2}} \quad \cdots \qquad (105)$$

সুতরাং গড় বর্গবেগের বর্গমূল গড় বেগ অপেক্ষা বেশি হবে।

এখন $c_m : \bar{c} : \sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$

$$= 1 : 1{\cdot}1284 : 1{\cdot}2284 \quad \cdots \qquad (106)$$

c_m, $\bar{c}$ এবং $\sqrt{\overline{c^2}}$-এর মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক (1·7) নং চিত্রে দেখানো হল।

চিত্র 1·7. সর্বাধিক সম্ভব বেগ, গড়বেগ ও গড় বর্গবেগের বর্গমূল

উদাহরণ : $25°C$ উষ্ণতায় অক্সিজেন গ্যাসের অণুসমূহের সর্বাধিক সম্ভব বেগ, গড়বেগ এবং গড় বর্গবেগের বর্গমূল নির্ণয় কর।

$$c_m = \text{সর্বাধিক সম্ভব বেগ} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\sqrt{\frac{2\times 8{\cdot}314\times 10^7\times 298}{32}}$$

$$= 3{\cdot}936\times 10^4 \text{ সে. মি. সেকেণ্ড}^{-1}\text{।}$$

$$= \text{গড় বেগ} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\times 8{\cdot}314\times 10^7\times 298}{3{\cdot}14\times 32}}$$

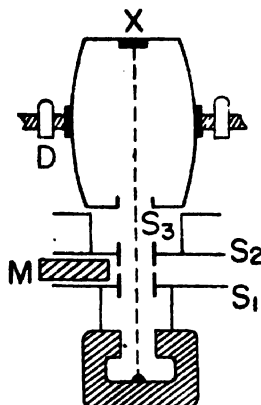
$$= 4{\cdot}441\times 10^4 \text{ সে. মি. সেকেণ্ড}^{-1}\text{।}$$

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \text{গড় বর্গবেগের বর্গমূল}$$

$$= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\times 8{\cdot}314\times 10^7\times 298}{32}}$$

$$= 4{\cdot}819\times 10^4 \text{ সে. মি. সেকেণ্ড}^{-1}\text{।}$$

বেগবণ্টন সূত্রের পরীক্ষামূলক প্রতিপাদন (Experimental verification of the law of the distribution of velocities) **:** বিভিন্ন বিজ্ঞানী বিভিন্ন সময়ে বেগবণ্টন সূত্রকে পরীক্ষামূলকভাবে সত্য বলে প্রতিপাদন করেন। এই বিজ্ঞানীদের মধ্যে ছিলেন স্মিথ ও কম্পটন (H. D. Smyth, K. T. Compton, 1927), এলড্রিজ (J. A. Eldridge, 1927), জার্টম্যান (I. F. Zartman, 1931), কো (C. C. Ko, 1934) এবং মাইস্‌নার ও শেফার্স (W. Meissner, H. Scheffers, 1933)। শেষোক্ত দুইজন যে পদ্ধতি অবলম্বন করেন তা নিম্নরূপ। লিথিয়াম বা পটাশিয়ামের একটি পরমাণু-রশ্মিকে একটি ছিল্‌কার (slit) ভিতর দিয়ে একটি অসমসত্ব চৌম্বক ক্ষেত্রের মধ্য দিয়ে চালনা করা হয়। এই চৌম্বকক্ষেত্রের প্রভাবে রশ্মিটি পথ থেকে বিচ্যুত হয়ে চারিদিকে ছড়িয়ে পড়ে। যন্ত্রের মধ্যে একটি সরু ভাস্বর প্লাটিনামের তার ছিল্‌কার সমান্তরালভাবে স্থাপন করা থাকে। ক্ষারীয় ধাতুর আয়নগুলি এই তারের সংগে সংঘর্ষ ঘটালে যে পরা আয়নপ্রবাহের সৃষ্টি হয় তার পরিমাপ দ্বারা যে বিন্দুতে ঐ তারটি রক্ষিত আছে সেই বিন্দুতে আয়নীয় পরিমাত্রা নিরূপণ করা হয়। মাইক্রোমিটার স্ক্রু সাহায্যে তারের অবস্থানের

পরিবর্তন ঘটিয়ে বিভিন্ন স্থানের আয়নীয় পরিমাত্রা নির্ণয় করা হয়। এইভাবে যন্ত্রমধ্যে বিভিন্ন স্থানে বেগের বণ্টন নিরূপণ করা হয় এবং দেখা যায় যে পরীক্ষালব্ধ বেগবণ্টন ম্যাক্সওয়েলের সূত্র মেনে চলে।

চিত্র 1·8. বেগবণ্টন সূত্রের পরীক্ষামূলক প্রতিপাদন

গতীয় শক্তির বণ্টন (Distribution of kinetic energy): কোন গ্যাসের সমগ্র অণুসংখ্যার কত অংশের গতীয় শক্তি একটি নির্দিষ্ট মান E অপেক্ষা বেশি হবে, তা মোটামুটি নিচের মত নির্ণয় করা যায়। ধরা যাক অণুগুলি একটি সমতলে চলাফেরা করে, ফলে তিনটির পরিবর্তে এক্ষেত্রে মাত্র দুটি পরস্পর সমকোণে অবস্থিত অক্ষের প্রয়োজন হবে। c বেগসমন্বিত কোন অণুর বেগ-উপাংশসমূহের u এবং $u+du$ এবং v এবং $v+dv$-এর মধ্যে থাকার সম্ভাবনা (W) হবে, (83 নং সমীকরণ তুলনীয়)

$$W=\frac{1}{\pi\alpha^2}e^{-c^2/\alpha^2}du\,dv \qquad \cdots \qquad (107)$$

মেরুরৈখিক স্থানাংকে এই সমীকরণ হবে,

$$W=\frac{1}{\pi\alpha^2}e^{-c^2/\alpha^2}c\,dc\,d\theta \qquad \cdots \qquad (108)$$

সমতলের সকল দিকে, অর্থাৎ θ-এর 0 থেকে 2π পর্যন্ত মানে, (108) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{dn_c}{n}=\frac{2}{\alpha^2}\,e^{-c^2/\alpha^2}c\,dc \qquad \cdots \qquad (109)$$

(92) নং সমীকরণের ন্যায় α^2-এর মান হবে $2kT/m$, অর্থাৎ $2RT/M$। সুতরাং

$$\frac{dn_E}{n}=\frac{1}{RT}\,e^{-E/RT}dE \quad \cdots \quad (110)$$

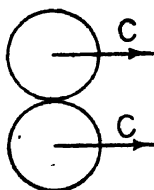
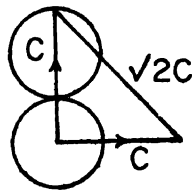
এক্ষেত্রে E হল c দ্রুতিসমন্বিত অণুসমূহের গতীয় শক্তি। যেহেতু 0 থেকে ∞ পর্যন্ত সর্বপ্রকার বেগ সম্ভব, অতএব 0 থেকে ∞ পর্যন্ত E-এর সকল মান সম্ভব। নির্দিষ্ট E মানের চেয়ে বেশি গতীয় শক্তি-সমন্বিত অণুসমূহের সংগে সমগ্র অণুসংখ্যার অনুপাত পাওয়া যাবে E থেকে ∞ সীমার মধ্যে (110) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে।

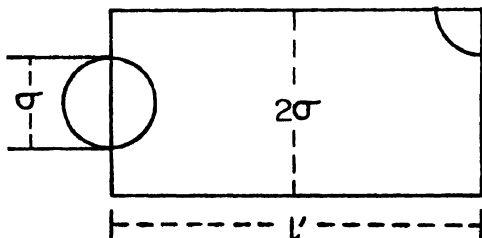
$$\frac{n_E}{n}=\frac{1}{RT}\int_E^{\infty}e^{-E/RT}dE=e^{-E/RT} \quad \cdots \quad (111)$$

n_E হল প্রতি গ্রাম অণুতে E অপেক্ষা বেশি গতীয় শক্তিসম্পন্ন (দুই উপাংশে) অণুর সংখ্যা এবং n হল সমগ্র অণুসংখ্যা।

গড় মুক্তপথ (The mean free path)ঃ পরপর দুটি সংঘর্ষের মধ্যে একটি অণু গড়ে যে পথ অতিক্রম করে সেই দূরত্বকে ঐ অণুর **গড় মুক্তপথ** বলা হয়।

দুটি অণু পরস্পরের খুব কাছাকাছি এলে তাদের মধ্যে বিকর্ষণ এমন প্রবল হয় যে অণুদুটি সম্পূর্ণ বিপরীত দিকে পরস্পরের থেকে দূরে সরে যেতে শুরু করে। অণুদুটি যখন সবচেয়ে কাছাকাছি আসে তখনই তাদের মধ্যে সংঘর্ষ হচ্ছে মনে করা হয়। কোন অণুর পৃষ্ঠের সংগে অপর একটি অণুর পৃষ্ঠের ধাক্কা কখনই লাগে না। ফলে অণুগুলির নিজস্ব আয়তন অপেক্ষা **কার্যকরী আয়তন** বেশি হয়। যখন অণুদুটি সবথেকে কাছাকাছি আসে সেই সময়ে তাদের কেন্দ্র-কেন্দ্র দূরত্বকে অণুদ্বয়ের **সংঘর্ষ ব্যাস** (collision diameter) বলা হয়। যে কোন অণুর ক্ষেত্রে নিজস্ব আয়তনের পরিধি ছাড়িয়ে কিছুটা দূরত্ব পর্যন্ত অন্য অণুর পক্ষে নিষিদ্ধ এলাকা বলে পরিগণিত হয়। এই নিষিদ্ধ অঞ্চলকে অণুর **প্রভাবাধীন গোলক** (sphere of influence) বলা হয়। দুটি অণুর সংঘর্ষ প্রকৃতপক্ষে তাদের প্রভাবাধীন গোলকের পরিধি-পরিধি সংঘর্ষণ। প্রভাবাধীন গোলকের ব্যাস অণুটির নিজস্ব ব্যাসের দ্বিগুণ হয়।

আণবিক সংঘর্ষ তিনপ্রকারের হতে পারে—মুখোমুখি সংঘর্ষ, পাশাপাশি সংঘর্ষ অথবা মধ্যবর্তী কোন কৌণিক অবস্থানে, যেমন পরস্পর সমকোণে সংঘর্ষ।

চিত্র 1·9

যে কোন একটি গ্যাসের ক্ষেত্রে, σ যদি অণুগুলির সংঘর্ষ-ব্যাস হয় তাহলে 2σ ব্যাসবিশিষ্ট (অণুটির উপরে ব্যাসার্ধ $\frac{1}{2}\sigma$ এবং নিচে ব্যাসার্ধ $\frac{1}{2}\sigma$ পর্যন্ত) ক্ষেত্রের মধ্যে অপর কোন অণুর কেন্দ্র পতিত হলেই সংঘর্ষ হবে।

চিত্র 1·10. আণবিক সংঘর্ষ ও গড় মুক্তপথ

ধরা যাক একটিমাত্র অণু ব্যতীত অপর অণুসমূহ সম্পূর্ণ স্থিতিশীল এবং এই অবস্থায় অণুটির গড় মুক্তপথ l'। গ্যাসের আয়তন V এবং সমগ্র অণুসংখ্যা N হলে, একক আয়তনে অণুসংখ্যা n হবে N/V-এর সমান। একটি অণুর পক্ষে প্রাপ্য আয়তন হবে V/N। যেহেতু l' অণুটির গড় মুক্তপথ,

অতএব 2σ ব্যাসের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট এবং l' দৈর্ঘ্যবিশিষ্ট একটি চোঙাকৃতি আয়তন সম্পূর্ণ অতিক্রম করার পূর্বে অণুটির সংগে অপর কোন অণুর সংঘর্ষ ঘটবে না। এই চোঙের আয়তন হবে $\pi\sigma^2 l'$। এই আয়তন অণুটির প্রাপ্য আয়তনের সমান হবে। অর্থাৎ

$$\pi\sigma^2 l' = \frac{V}{N}$$

$$\text{বা} \quad l' = \frac{V}{\pi N\sigma^2} \qquad \cdots \qquad (112)$$

যখন সব অণুই গতিশীল হবে তখন যে গড় মুক্তপথ, অর্থাৎ প্রকৃত মুক্তপথ (l), পাওয়া যাবে তার মান l'-এর থেকে পৃথক হবে। প্রকৃত মান নির্ণয় করতে হলে একটি অণুর প্রকৃত বেগ এবং অপর অণুসমূহের সম্পর্কে তার আপেক্ষিক বেগের মধ্যে সম্পর্ক জানা প্রয়োজন। ম্যাক্সওয়েল দেখান যে A এবং B দুটি গ্যাসের মিশ্রণে গড় আপেক্ষিক বেগ $\bar{c}_r$-এর সঙ্গে অণুসমূহের প্রকৃত গড়বেগ $\bar{c}_A$ এবং $\bar{c}_B$-এর সম্পর্ক নিম্নরূপ হবে।

$$\bar{c}_r^{\,2} = \bar{c}_A^{\,2} + \bar{c}_B^{\,2} \qquad \cdots \qquad (113)$$

একটিমাত্র গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\bar{c}_r^{\,2} = 2\bar{c}^{\,2}$$

$$\text{বা} \quad \bar{c}_r = \sqrt{2}\,\bar{c} \qquad \cdots \qquad (114)$$

$\bar{c}$ হল অণুসমূহের গড়বেগ। এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে অণুসমূহের প্রকৃত গড়বেগের তুলনায় আপেক্ষিক বেগ $\sqrt{2}$ গুণ বড়। ফলে অপর অণুসমূহ স্থিতিশীল থাকলে একটি অণু যে সংখ্যক সংঘর্ষ ঘটাত (প্রতি সেকেণ্ডে), অপর অণুসমূহ স্থিতিশীল না থাকায় সেই সংঘর্ষের সংখ্যা $\sqrt{2}$ গুণ বেশি হবে। ফলত গড় মুক্তপথ $\sqrt{2}$ গুণ কমে যাবে। সুতরাং

$$l = \frac{l'}{\sqrt{2}} = \frac{V}{\sqrt{2}\pi N\sigma^2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}\pi n\sigma^2} \qquad \cdots \qquad (115)$$

উদাহরণ : 25°C উষ্ণতায় ও 77 সে. মি. চাপে অক্সিজেন গ্যাসের গড় মুক্তপথ $1{\cdot}023\times10^{-5}$ সে. মি.। ঐ উষ্ণতায় ও চাপে অক্সিজেন অণুসমূহের সংঘর্ষ ব্যাস নির্ণয় কর।

$25°C$ উষ্ণতায় ও 77 সে. মি. চাপে অক্সিজেনের আণবিক আয়তন

$$=\frac{76\times22400\times298}{273\times77}=24130 \text{ মি. লি.}$$

সুতরাং প্রতি মিলিলিটার আয়তনে গ্রামঅণুর সংখ্যা

$$=\frac{1}{24130}=4{\cdot}144\times10^{-5}$$

এবং অণুসংখ্যা $=4{\cdot}144\times10^{-5}\times6{\cdot}023\times10^{23}=2{\cdot}501\times10^{19}$.
(115) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\sigma=\left(\frac{1}{\sqrt{2}\pi nl}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=\left(\frac{1}{1{\cdot}414\times3{\cdot}14\times2{\cdot}501\times10^{19}\times1{\cdot}023\times10^{-5}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=2{\cdot}967\times10^{-8} \text{ সে. মি.}$$

একই গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা : আণবিক সংঘর্ষ মুখোমুখি (180°), পাশাপাশি (0°) অথবা 0° থেকে 180°-এর মধ্যে যে কোন দিকে হতে পারে। কৌণিক সংঘর্ষে কোণের গড় পরিমাপ 90° ধরলে $\bar{c}$ গড়বেগ-সমন্বিত দুটি অণুর আপেক্ষিক বেগ $\bar{c}_r$, $\bar{c}$-এর থেকে $\sqrt{2}$ গুণ বেশি হবে। সুতরাং আপেক্ষিক বেগ হবে $\sqrt{2}\bar{c}$। এক সেকেণ্ডে একটি অণু যে অঞ্চল অতিক্রম করে তার আয়তন হবে $\pi\sigma^2\times\sqrt{2}\bar{c}$ বা $\sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{c}$। একক আয়তনে অনুসংখ্যা n হলে চলমান অণুটি $\sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{c}n$ সংখ্যক অণুর সংগে সংঘর্ষে লিপ্ত হবে। সুতরাং একটি অণুর প্রতি সেকেণ্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা (Z') হবে,

$$Z'=\sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{c}n \qquad \cdots \qquad (116)$$

একক আয়তনে উপস্থিত সবগুলি অণুর মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা নির্ণয় করতে হলে Z'-কে n দ্বারা গুণ করতে হবে। কিন্তু সেক্ষেত্রে প্রতি সংঘর্ষ দুবার গণনা করা হয়ে যায়, কেননা প্রতি সংঘর্ষে দুটি অণু অংশগ্রহণ করে। সুতরাং প্রাপ্ত ফলকে 2 দ্বারা ভাগ করতে হবে। অতএব প্রতি

একক আয়তনে কোন গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা (Z) হবে,

$$Z=\frac{\pi\sigma^2 n^2 \bar{c}}{\sqrt{2}} \quad \cdots \quad (117)$$

যেহেতু $\bar{c}=\sqrt{8RT/\pi M}$, অতএব

$$Z=2n^2\sigma^2\sqrt{\pi RT/M} \quad \cdots \quad (118)$$

গ্যাসমিশ্রণে গড় মুক্তপথ ও আণবিক সংঘর্ষ (Mean free path in a mixture of gases and molecular collisions)**:** মনে করা যাক যে দুটি গ্যাসের একটি মিশ্রণে গ্যাস দুটিকে অন্ত প্রত্যয় $_A$ এবং $_B$ দ্বারা চিহ্নিত করা হল। আরও মনে করা যাক যে A গ্যাসের একটি মাত্র অণু ব্যতীত অপর সব অণুই অনড়। তাহলে B গ্যাসের একটি অণুর সংগে সংঘর্ষে লিপ্ত হওয়ার পূর্বে এই অণুটি যে গড় দূরত্ব অতিক্রম করবে তা পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ থেকে।

$$l'_{A,B}=\frac{V}{\pi N_B(\frac{1}{2}\sigma_A+\frac{1}{2}\sigma_B)^2} \quad \cdots \quad (119)$$

σ_A এবং σ_B যথাক্রমে দুধরনের গ্যাসের সংঘর্ষ-ব্যাস এবং N_B হল V আয়তনে B-এর অণুসংখ্যা। যদি সব অণু গতিশীল হয় তাহলে $l'_{A,B}$-কে উপরিবর্ণিত (113) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত সংশোধনী $\bar{c}_r/\bar{c}_A$ দ্বারা ভাগ করতে হবে। এটি এভাবে লেখা যায়,

$$\bar{c}_r^2=\bar{c}_A^2+\bar{c}_B^2$$

বা $$\frac{\bar{c}_r}{\bar{c}_A}=\left[\frac{\bar{c}_A^2+\bar{c}_B^2}{\bar{c}_A^2}\right]^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{M_A+M_B}{M_B}\right)^{\frac{1}{2}}$$

কারণ আণবিক গড় বেগ $\bar{c}$ আণবিক ওজন $M^{\frac{1}{2}}$-এর ব্যস্তানুপাতিক। (119) নং সমীকরণে প্রয়োজনীয় সংশোধনী আরোপ করলে একটি B অণুর সংগে সংঘর্ষে লিপ্ত হবার পূর্বে একটি অণু যে সরলরৈখিক পথ অতিক্রম করে তার সংশোধিত পরিমাপ ($l_{A,B}$) পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ থেকে।

$$l_{A,B}=\frac{4V}{\pi N_B(\sigma_A+\sigma_B)^2}\left(\frac{M_A+M_B}{M_B}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad (120)$$

একক সময়ে একটি A অণু এবং সবগুলি B-অণুর মধ্যে সংঘর্ষের সংখ্যা নির্ণয় করতে হলে A-র গড়বেগ $(\bar{c}_A)$-কে $l_{A,B}$ দ্বারা ভাগ করতে হবে। একক সময়ে একক আয়তনে সবগুলি A অণু ও সবগুলি B অণুর মধ্যে সংঘর্ষের সংখ্যা $(Z_{A,B})$ নির্ণয় করার জন্য ফলকে একক আয়তনে A অণুর সংখ্যাদ্বারা, অর্থাৎ N_A/V দ্বারা, গুণ করতে হবে। অতএব

$$Z_{A,B}=\frac{\bar{c}_A N_A}{l_{A,B}V}=\frac{N_A N_B}{4V^2}(\sigma_A+\sigma_B)^2\left\{8\pi RT\,\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}\right\}^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdot \quad (121)$$

একক আয়তনে অণুসংখ্যা যথাক্রমে n_A এবং n_B হলে $N_A N_B/V^2$ এর পরিবর্তে $n_A n_B$ লেখা যায়। সুতরাং

$$Z_{A,B}=\tfrac{1}{4}n_A n_B(\sigma_A+\sigma_B)^2\{8\pi RT(M_A+M_B)/M_A M_B\}^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad (122)$$

একটি গ্যাসের অণুসমূহের মধ্যে পারস্পরিক সংঘর্ষের সংখ্যা নির্ণয় করতে হলে (122) নং সমীকরণে $n_A=n_B$, $\sigma_A=\sigma_B$ এবং $M_A=M_B$ ব্যবহার করতে হবে। অবশ্য সেক্ষেত্রে ফলকে 2 দ্বারা ভাগ করে নিতে হবে, নাহলে প্রত্যেক সংঘর্ষ দুবার গণনা করা হবে, কেননা A-র সবগুলি অণুই তখন সংঘর্ষকারী ও সংঘৃষ্ট হিসাবে দেখা দেবে। এইভাবে কোন গ্যাসের একক আয়তনে প্রতি সেকেণ্ডে যে সংখ্যক আণবিক সংঘর্ষ ঘটে তার সমীকরণ পাওয়া যাবে,

$$Z=2n^2\sigma^2(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad (123)$$

সংঘর্ষে লিপ্ত অণুসংখ্যা $2Z$, কেননা প্রত্যেক সংঘর্ষে দুটি অণুর প্রয়োজন। (118) ও (123) নং সমীকরণ একই।

গ্যাসের গতিবাদকে সঠিক ধরে, (123) নং সমীকরণে n এবং σ-এর আসন্ন মান বসিয়ে একটি গ্যাসের মধ্যেকার অণুসমূহ প্রতি সেকেণ্ডে কি পরিমাণ সংঘর্ষ ঘটাচ্ছে তার কিছু ধারণা পাওয়া যায়। আণবিক ব্যাস বাড়লে সংঘর্ষ-সংখ্যা বৃদ্ধি পায়, কিন্তু আণবিক ব্যাসবৃদ্ধি ও আণবিক ওজনবৃদ্ধি একই সংগে ঘটে বলে ব্যাসবৃদ্ধির মোট প্রভাব খুবই সামান্য হবে। আপেক্ষিকভাবে উষ্ণতার প্রভাবও খুবই কম, কেননা (123) নং সমীকরণে উষ্ণতা আছে বর্গমূলের আকারে। কিন্তু সংঘর্ষ-সংখ্যা অণুসংখ্যার বর্গের সাথে সমানুপাতিক হওয়ায় চাপের বর্গের সাথেও সমানুপাতিক হবে।

উদাহরণ : প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় কোন গ্যাসের অণুসমূহের একক আয়তনে সংঘর্ষের সংখ্যা কত হবে ? এই অবস্থায় ঐ গ্যাসের অণুর ব্যাস 2×10^{-8} সে. মি. এবং R-এর মান $8{\cdot}3\times10^{7}$ আর্গ/ডিগ্রী/গ্রাম অণু ধরা যেতে পারে।

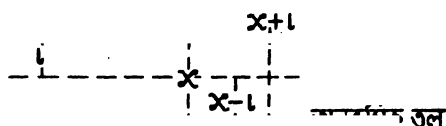
সংঘর্ষ-সংখ্যা

$$
\begin{aligned}
Z &= 2n^2\sigma^2\,(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}}\\
&= \frac{2N^2\sigma^2}{V^2}\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}\\
&= \frac{2\times(6{\cdot}023\times10^{23})^2\times(2\times10^{-8})^2}{(22400)^2}\\
&\qquad\times\left(\frac{3{\cdot}14\times8{\cdot}3\times10^{7}\times273}{32}\right)^{\frac{1}{2}}\\
&= 1{\cdot}6\times10^{2}
\end{aligned}
$$

এখানে $n=N/V$, $N=$ অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা, $V=$ প্রমাণ চাপে ও উষ্ণতায় গ্রাম আণবিক আয়তন। $N=6{\cdot}023\times10^{23}$; $V=22400$ ঘ. সে. ; $\sigma=2\times10^{-8}$, $T=273^{\circ}A$; $M=32$।

গ্যাসের সান্দ্রতা (Viscosity of gases) : যদি কোন গ্যাসের এমন দুটি স্তর বিবেচনা করা যায় যার একটি অপরটির উপর দিয়ে প্রবাহিত হয়, তাহলে অণুগুলির অবিরাম গতির জন্য দুটি স্তরের মধ্যে অণুগুলির যে বিনিময় ঘটবে তার ফলে প্রবহমান স্তরের ভরবেগের কিছু অংশ অপর স্তরে স্থানান্তরিত হবে। এর মোট ফল এই হবে যে আপেক্ষিকভাবে উভয় স্তরের প্রবাহের হারই হ্রাস পাবে। এই আন্তর-ঘর্ষণ (internal friction) থাকায় স্তরগুলিকে চলমান রাখার জন্য সবসময়েই কিছু বল প্রয়োগ করতে হবে। গ্যাসের প্রবাহের সময় স্থিতিশীল গ্যাসীয় স্তর চলমান গ্যাসীয় স্তরে যে মন্দন ঘটায়, সেই ঘটনাকে গ্যাসের **সান্দ্রতা** (viscosity) বলা হয়। গ্যাস প্রবাহিত হবার সময় এক সেণ্টিমিটার দূরত্বে অবস্থিত দুটি সমান্তরাল স্তরের মধ্যে একক বেগ-পার্থক্য, অর্থাৎ 1 সে. মি. প্রতি সেকেণ্ড বেগ-পার্থক্য বজায় রাখার জন্য প্রতি একক ক্ষেত্রে যে বল প্রয়োগ করতে হয়, ডাইনে প্রকাশিত সেই বলকে প্রবহমান গ্যাসের **সান্দ্রতাংক** (coefficient

of viscosity) বলা হয়। এর একককে, অর্থাৎ 1 ডাইন সেকেণ্ড সেণ্টিমিটার$^{-2}$-কে, পয়েজ (poise) বলা হয়। এই এককের নামকরণ করা হয়েছে সান্দ্রতা-বিষয়ে গবেষণার পুরোধা পয়জুল (Poiseulle)-এর নামানুসারে।

একটি অনুভূমিক তলের উপর প্রবহমান একটি গ্যাস কল্পনা করা যাক। ধরা যাক সান্দ্রতাহেতু উপরের দিকে বেগের নতি (velocity gradient) হল q। মনে করা যাক যে তলের ঠিক উপরে গ্যাসের বেগ শূন্য, 0, হবে, তাহলে যে কোন স্তরে প্রবাহের বেগ হবে নতি এবং অনুভূমিক তল থেকে সেই স্তরের উচ্চতার গুণফলের সমান, অবশ্য নতি যদি সর্বত্র সমান হয় তবেই। ধরা যাক অণুগুলির গড় মুক্তপথ l। তাহলে গড়ে x উচ্চতায় অবস্থিত

চিত্র 1·11. গ্যাসের প্রবাহ

স্তরের l সে. মি. নিচে থেকে আসা সব অণুই এই স্তরে পৌঁছে প্রথম সংঘর্ষ ঘটাবে এবং প্রথম ভরবেগ স্থানান্তরিত করবে। এই অণুগুলি যে স্তর থেকে আসে, অনুভূমিক তলের থেকে সেই স্তরের গড় উচ্চতা $(x-l)$। সেই স্তরের গড় প্রবাহ-বেগ হবে $(x-l)q$।

ধরা যেতে পারে যে পরস্পর সমকোণে অবস্থিত তিনটি দিকের প্রত্যেকটিতে অণুগুলির এক-তৃতীয়াংশ ভ্রাম্যমাণ। ফলে যে কোন মুহূর্তে সমগ্র অণুসংখ্যার এক-ষষ্ঠাংশ উপরের দিকে এবং এক-ষষ্ঠাংশ নিচের দিকে ধাবিত হয়। প্রতি ঘন সেণ্টিমিটার আয়তনে অণুসংখ্যা n এবং অণুগুলির গড় বেগ $\bar{c}$ হলে 1 বর্গ সেণ্টিমিটার ক্ষেত্রের মধ্য দিয়ে প্রতি সেকেণ্ডে $\frac{1}{6}n\bar{c}$ সংখ্যক অণু উপরের দিকে ধাবমান হবে। উপরের দিকে ধাবমান অণুদের দ্বারা প্রতি বর্গ-সেণ্টিমিটারে প্রতি সেকেণ্ডে স্থানান্তরিত ভরবেগের পরিমাণ হবে $\frac{1}{6}mn\bar{c}(x-l)q$। m হল একটি অণুর ভর। একইভাবে x উচ্চতায় অবস্থিত স্তরের উপরদিকে l দূরত্ব থেকে নেমে আসা অণুগুলির দ্বারা প্রতি বর্গ সেণ্টিমিটারে প্রতি সেকেণ্ডে স্থানান্তরিত ভরবেগের পরিমাণ হবে

$\frac{1}{3}mn\bar{c}(x+l)q$। অতএব প্রতি সেকেণ্ডে ভরবেগের নীট স্থানান্তরণ, অর্থাৎ ক্রিয়াশীল বল, এই দুটি রাশির পার্থক্যের, অর্থাৎ $\frac{1}{3}mn\bar{c}lq$-এর সমান হবে। বেগের নতি এক হলে এই বল হবে $\frac{1}{3}mn\bar{c}l$ প্রতি বর্গ সেণ্টিমিটারে। উপরে প্রদত্ত সংজ্ঞানুসারে এই রাশি গ্যাসের সান্দ্রতাংক (η)-এর সমান হবে। সুতরাং

$$\eta = \frac{1}{3}mn\bar{c}l \qquad \cdots \qquad (124)$$

(115) নং সমীকরণে প্রাপ্ত l-এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\eta = \frac{1}{3}m\bar{c}/\sqrt{2}\pi\sigma^2 \qquad \cdots \qquad (125)$$

গ্যাসীয় অণুসমূহের গড় বেগ চাপনিরপেক্ষ হওয়ায় কোন গ্যাসের সান্দ্রতাংক ঐ গ্যাসের চাপের উপর নির্ভরশীল হবে না। গতিবাদ থেকে প্রাপ্ত এই সিদ্ধান্তের যথার্থতা পরীক্ষামূলকভাবে নিরূপণ করেন কুন্‌ড্‌ট্‌ এবং ভারবুর্গ (A. Kundt, E. Warburg, 1875)। এই ঘটনাকে গতিবাদের সপক্ষে একটি প্রমাণ হিসেবে ধরা হয়।

অণুসমূহের গড় বেগ তার পরম উষ্ণতার বর্গমূলের সমানুপাতিক হওয়ায় (125) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে কোন গ্যাসের সান্দ্রতাংক ঐ গ্যাসের পরম উষ্ণতা (T)-এর বর্গমূলের সমানুপাতিক হবে। প্রকৃতপক্ষে দেখা যায় উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সান্দ্রতাংক বৃদ্ধির হার আরও বেশি হয়। সুদারল্যাণ্ডের (W. Sutherland, 1893) মতে উষ্ণতার সংগে সান্দ্রতাংকের পরিবর্তন নিচের সমীকরণ দ্বারা সূচিত হয়।

$$\eta = \eta_0 \sqrt{T}/(1+C/T) \qquad \cdots \qquad (126)$$

η_0 এবং C নির্দিষ্ট গ্যাসের জন্য ধ্রুবক। C-কে সুদারল্যাণ্ডের ধ্রুবক বলা হয়।

একক আয়তনের ভর mn ঘনত্ব ρ-এর সমান। সুতরাং (124) নং সমীকরণের পরিবর্তে লেখা যায়

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{c}l \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (127)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে কোন গ্যাসের সান্দ্রতাংক, ঘনত্ব ও গড় বেগ জানা থাকলে সেই গ্যাসের গড় মুক্তপথ নির্ণয় করা যাবে। উদাহরণস্বরূপ $0^{\circ}C$ উষ্ণতায় ও 1 বায়ুমণ্ডল চাপে হাইড্রোজেনের সান্দ্রতাংক

$8{\cdot}41\times10^{-5}$ পয়েজ ; ঘনত্ব 9×10^{-5} গ্রাম প্রতি ঘ. সে. এবং গড় বেগ প্রতি সেকেণ্ডে 1.69×10^{5} সে. মি.। সুতরাং

$$l=\frac{3\eta}{\rho\bar{c}}=\frac{3\times8{\cdot}41\times10^{-5}}{9\times10^{-5}\times1{\cdot}69\times10^{5}}=1{\cdot}66\times10^{-5} \text{ সে. মি.।}$$

গড় মুক্তপথ এবং গ্যাসের অন্যান্য ধর্মসমূহ (Mean free path and other properties of gases) : সহজেই বোঝা যায় যে গ্যাসের তাপ-পরিবাহিতার সংগে অণুগুলির চলনের সম্পর্ক আছে। গতিবাদ প্রয়োগ করে গ্যাসের ক্ষেত্রে নিচের মত একটি সমীকরণ নির্ণয় করা যায়।

$$k=\tfrac{1}{3}mn\bar{c}lc_v \qquad \cdots \qquad (128)$$

এখানে k হল গ্যাসের তাপ-পরিবাহিতা, অর্থাৎ প্রতি সেণ্টিমিটারে $1^{\circ}C$ নতিবিশিষ্ট 1 ব. সে. ক্ষেত্রের মধ্য দিয়ে প্রতি সেকেণ্ডে আর্গে প্রবাহিত তাপ এবং c_v হল স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ। (124) ও (128) নং সমীকরণদ্বয়ের তুলনামূলক বিচার করে দেখা যায় k এবং ηc_v-এর মান সমান হবে। অবশ্য গতিবাদে উপেক্ষিত বিভিন্ন বিষয় বিবেচনা করলে দেখা যাবে k-এর মান কিছুটা বেশি হবে। পরীক্ষামূলকভাবে দেখা যায় k ηc_v-এর $1{\cdot}4$ থেকে $2{\cdot}5$ গুণ পর্যন্ত হয়।

সাধারণ বিচারে দেখা যায় যে কোন গ্যাসের ব্যাপনহার তার অণুসমূহের দ্রুতির সংগে সম্পর্কিত, কিন্তু আণবিক সংঘর্ষজনিত কারণে এই হার কম হয়। সুতরাং কোন গ্যাসের ব্যাপনের হার, অণুসমূহের দ্রুতি এবং গড় মুক্তপথের মধ্যে একটি সম্পর্ক আছে। গতিবাদ প্রয়োগ করে নিচের মত সম্পর্ক পাওয়া যায়,

$$D=\tfrac{1}{3}\bar{c}l=\tfrac{1}{3}\bar{c}/\sqrt{2}\pi n\sigma^2 \qquad \cdots \qquad (129)$$

এখানে D হল একক গাঢ়ত্ব নতিতে প্রতি সেকেণ্ডে 1 বর্গ সেণ্টিমিটার পরিমিত ক্ষেত্রের ভিতর দিয়ে ব্যাপনিত গ্যাসের অণুসংখ্যা। একটি গ্যাস বা বাষ্প যখন অপর একটি গ্যাসের মধ্যে ব্যাপনিত হয়. যেমন বায়ুর মধ্যে কোন গ্যাসের ব্যাপন, তখন নিচের সমীকরণটি প্রযোজ্য হবে।

$$D=\frac{\sqrt{(\bar{c}_1)^2+(\bar{c}_2)^2}}{3\pi n\sigma_{1,2}{}^2(1+\alpha)} \qquad \cdots \qquad (130)$$

$\bar{c}_1$ এবং $\bar{c}_2$ যথাক্রমে দুধরনের অণুর গড়বেগ, n হল প্রতি ঘ. সে. আয়তনে

উপস্থিত অণুসংখ্যা, $\sigma_{1,2}$ হল দুধরনের অণুর গড় সংঘর্ষ-ব্যাস এবং α হল সংঘর্ষের পরেও অণুসমূহের প্রারম্ভিক দিকে গমনের প্রবণতার জন্য সংশোধনী।

(127), (128) বা (129) নং সমীকরণ ব্যবহার করে সান্দ্রতা, তাপ-পরিবাহিতা বা ব্যাপনহার নিরূপণ করে গড় মুক্তপথের মান নির্ণয় করা যাবে। একক আয়তনের অণুসংখ্যা n জানা থাকলে অণুগুলির সংঘর্ষ-ব্যাসও নির্ণয় করা যাবে। নিচের তালিকায় কয়েকটি ফল সন্নিবিষ্ট করা হল। এই ফলের ক্ষেত্রে প্রয়োজনীয় সর্বপ্রকার সংশোধন করা সম্ভব না হওয়ায় ফলগুলি সম্পূর্ণ সঠিক নয় বটে, তবে এর দ্বারা আণবিক ব্যাসের মাপ সম্পর্কে কিছু ধারণা করা যায়।

তালিকা 1·1. গড় মুক্তপথ থেকে হিসাব করা আণবিক ব্যাস

পদার্থ	সান্দ্রতা	তাপ-পরিবাহিতা	ব্যাপন
হাইড্রোজেন	2·74A	2·72A	2·72A
হিলিয়াম	2·18	2·20	–
নাইট্রোজেন	3·75	3·78	3·84
অক্সিজেন	3·61	3·62	3·64
কার্বন ডাই-অক্সাইড	4·60	4·82	4·38
A = অ্যাংস্ট্রম একক = 10^{-8} সে. মি.।			

সান্দ্রতার পরীক্ষামূলক নির্ণয় (Experimental determination of viscosity) **:** কৈশিক নলের মধ্য দিয়ে গ্যাস প্রবাহের ক্ষেত্রে পয়জুল সমীকরণ প্রযোজ্য। এই সমীকরণ হল

$$\eta = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2) t}{8VL} \tag{131}$$

r, L, t এবং V হল যথাক্রমে কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ, নলের দৈর্ঘ্য, প্রবাহের সময় এবং প্রবাহিত গ্যাসের আয়তন। P_1 ও P_2 হল কৈশিক নলের দুই প্রান্তের চাপ, η হল গ্যাসটির সান্দ্রতাংক।

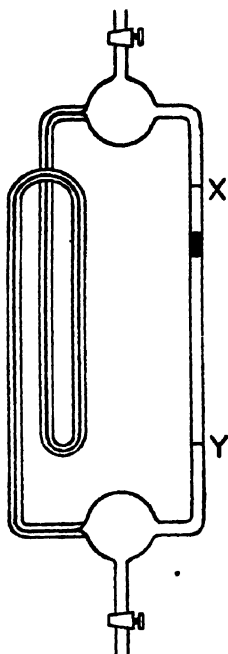
একটি প্রমাণ যন্ত্র ব্যবহার করলে η এবং t ব্যতীত (131) নং সমীকরণের অপর রাশিগুলির মান স্থির হবে। সেক্ষেত্রে হবে,

$$\eta \propto t$$

গ্যাস A এবং B-এর ক্ষেত্রে হবে,

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} : : \frac{t_A}{t_B} \qquad \cdots \qquad (132)$$

যে কোন একটি গ্যাসের সান্দ্রতাংক কোন প্রত্যক্ষ পদ্ধতি দ্বারা মেপে নিলে সেই গ্যাসের সাহায্যে প্রমাণ যন্ত্রটিকে অংশাঙ্কিত করা যায়।

র‍্যানকিন (A. O. Rankine, 1910) গ্যাসের সান্দ্রতা নির্ণয়ের জন্য যে যন্ত্র ব্যবহার করেন তা (1·12) নং চিত্রে দেখান হল। এই যন্ত্রটি

চিত্র 1·12. গ্যাসের সান্দ্রতা মাপন (র‍্যানকিন)

বাঁদিকে 0·2 মি. মি. ব্যাসবিশিষ্ট কৈশিক নলদ্বারা প্রস্তুত একটি সংহত বর্তনী-বিশিষ্ট। ডানদিকের নলে প্রায় 4 সে. মি. দীর্ঘ একটি মার্কারীর দলা প্রবিষ্ট করানো থাকে। যন্ত্রটি ভালোভাবে পরিষ্কার করার পর পরীক্ষাধীন গ্যাস দ্বারা সাধারণ বায়ুচাপে ভর্তি করা হয়। এরপর যন্ত্রটিকে উপুড় করে মার্কারীর দলাটিকে X চিহ্নের উপরে নিয়ে আসা হয়। যন্ত্রটিকে একটি

তাপমাত্রাপকের মধ্যে রেখে X থেকে Y পর্যন্ত পতিত হতে (মার্কারীর) যে সময় লাগে তা দেখে নেওয়া হয়। এইভাবে মার্কারীর ওজন ও নলের দৈর্ঘ্যদ্বারা নিরূপিত নির্দিষ্ট চাপ-নতিতে গ্যাসপ্রবাহের সময় জানা যায়। এরপর গ্যাসটির পরিবর্তে জ্ঞাত সান্দ্রতাবিশিষ্ট একটি গ্যাস, যেমন শুষ্ক বায়ু, দ্বারা যন্ত্রটি ভর্তি করা হয় এবং একইভাবে সময় দেখা হয়। দুটি সময়ের অনুপাত দুটি গ্যাসের সান্দ্রতার অনুপাতের সমান হওয়ায় পরীক্ষাধীন গ্যাসের সান্দ্রতা হিসাব করা যায়।

আপেক্ষিক তাপ বা তাপগ্রাহিতা (Specific heat or heat capacity): এক গ্রাম গ্যাসের $1^{\circ}C$ উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে তাপের প্রয়োজন হয় তাকে ঐ গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ বা তাপগ্রাহিতা বলা হয়। তাপগ্রাহিতাকে সাধারণত 15° ক্যালরিতে প্রকাশ করা হয়। 15° ক্যালরি বলতে এক গ্রাম জলকে প্রমাণ চাপে $14{\cdot}5^{\circ}C$ উষ্ণতা থেকে $15{\cdot}5^{\circ}C$ উষ্ণতায় উন্নীত করতে যে তাপ প্রয়োজন হয় তাই। 1 ক্যালরিকে 4·1833 আন্তর্জাতিক জুলের সমান ধরা হয়।

কোন গ্যাসের উষ্ণতা সম্ভাব্য দুইভাবে বাড়ানো যায়, স্থিরচাপে তাপ প্রয়োগ করে অথবা স্থির আয়তনে তাপ প্রয়োগ করে। এই দুই অবস্থায় কোন গ্যাসের $1^{\circ}C$ উষ্ণতা বাড়ানোর জন্য যে তাপ প্রয়োজন হয়, তা এক নয়। স্থিরচাপে প্রয়োজনীয় তাপ স্থির আয়তনে প্রয়োজনীয় তাপ অপেক্ষা বেশি হয়। এজন্য কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে দুধরনের আপেক্ষিক তাপ আছে বলে ধরা হয়—স্থিরচাপে আপেক্ষিক তাপ এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ। **চাপের পরিবর্তন না ঘটিয়ে এক গ্রাম কোন গ্যাসের এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড উষ্ণতা বৃদ্ধি করার জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, ক্যালরিতে প্রকাশিত সেই তাপকে স্থির চাপে ঐ গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ এবং আয়তনের পরিবর্তন না ঘটিয়ে এক গ্রাম কোন গ্যাসের এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, ক্যালরিতে প্রকাশিত সেই তাপকে ঐ গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ বলা হয়।** স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপকে c_p এবং স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপকে c_v দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

আণবিক তাপগ্রাহিতা (Molar heat capacity): আপেক্ষিক তাপের ন্যায় কোন গ্যাসের দুধরনের আণবিক তাপগ্রাহিতা আছে—স্থিরচাপে আণবিক তাপগ্রাহিতা (molar heat capacity at constant

pressure) এবং স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতা (molar heat capacity at constant volume)। আণবিক তাপগ্রাহিতাকে কেবলমাত্র আণবিক তাপ (molar heat)-ও বলা হয়ে থাকে।

চাপের পরিবর্তন না ঘটিয়ে এক গ্রাম অণু কোন গ্যাসের এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড উষ্ণতা বৃদ্ধি করার জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, ক্যালরিতে প্রকাশিত সেই তাপকে ঐ গ্যাসের স্থির চাপে আণবিক তাপগ্রাহিতা এবং আয়তনের পরিবর্তন না ঘটিয়ে এক গ্রাম অণু কোন গ্যাসের এক ডিগ্রী সেন্টিগ্রেড উষ্ণতা বৃদ্ধি করার জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয়, ক্যালরিতে প্রকাশিত সেই তাপকে ঐ গ্যাসের স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতা বলা হয়। আণবিক তাপগ্রাহিতাকে সাধারণত C_P (স্থির চাপে) এবং C_V (স্থির আয়তনে) দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

আপেক্ষিক তাপ ও আণবিক তাপের সম্পর্ক : সংজ্ঞা থেকে সহজেই পাওয়া যায়,

আণবিক তাপ = আণবিক ওজন × আপেক্ষিক তাপ।

আণবিক ওজন M হলে,

$$C_P = Mc_p \quad \cdots \quad (133)$$

এবং $$C_V = Mc_v \quad \cdots \quad (134)$$

গতিবাদ ও আণবিক তাপগ্রাহিতা (Kinetic theory and molar heat capacity)**:** উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে, অর্থাৎ তাপ প্রয়োগ করলে গ্যাসীয় অণুসমূহের অন্তরাণবিক শক্তির (intramolecular energy) পরিবর্তন ঘটে। উষ্ণতা গতীয়শক্তির পরিমাপক হওয়ায় উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে গ্যাসের গতীয়শক্তির বৃদ্ধি ঘটবে। কোন গ্যাসকে উত্তপ্ত করার সময় তার আয়তনের বিস্তার ঘটলে কিছু কাজও পাওয়া যাবে। সুতরাং, কোন গ্যাসে তাপ প্রয়োগ করলে সেই গ্যাস সম্ভাব্য তিন উপায়ে প্রযুক্ত ঐ তাপকে কাজে লাগাতে পারে—গতীয় শক্তির বৃদ্ধি ঘটিয়ে, অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি ঘটিয়ে এবং কিছু কাজ করে। স্থির চাপে গ্যাসের আয়তন উষ্ণতার সংগে বৃদ্ধি পাবে, ফলে সেক্ষেত্রে তাপ এই তিনভাবেই গৃহীত হবে। কিন্তু স্থির আয়তনে কোন কাজ পাওয়া যাবে না। সুতরাং স্থির আয়তনে

তাপ গ্যাসের গতীয়শক্তি ও অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি ঘটাবে। অতএব যদি এক গ্রাম অণু গ্যাস নেওয়া হয়,

$$C_P = \frac{\text{গতীয় শক্তির বৃদ্ধি} + \text{অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি} + \text{কাজ}}{\text{উষ্ণতা বৃদ্ধি}} \quad \cdots (135)$$

এবং
$$C_V = \frac{\text{গতীয় শক্তির বৃদ্ধি} + \text{অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি}}{\text{উষ্ণতা বৃদ্ধি}} \quad \cdots (136)$$

গতীয়শক্তির বৃদ্ধি : এক গ্রাম অণু গ্যাসের গতীয়শক্তি $= \frac{1}{2}mN\overline{c^2}$. m, N এবং $\overline{c^2}$ হল যথাক্রমে প্রতি অণুর ভর, সমগ্র অণুর সংখ্যা = অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা এবং গড় বর্গবেগ। গতিবাদ থেকে পাওয়া যায়,

$$\tfrac{1}{2}mN\overline{c^2} = \tfrac{3}{2} \times \tfrac{1}{3}mN\overline{c^2} = \tfrac{3}{2}PV = \tfrac{3}{2}RT$$

P, V এবং T যথাক্রমে গ্যাসের চাপ, আয়তন এবং পরম উষ্ণতা। R হল গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক। সুতরাং

$$\text{এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট গতীয়শক্তি} = \tfrac{3}{2}RT$$

গ্যাসের প্রারম্ভিক ও শেষ উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 এবং T_2 হলে, প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য গতীয় শক্তির বৃদ্ধি হবে

$$\frac{\tfrac{3}{2}RT_2 - \tfrac{3}{2}RT_1}{T_2 - T_1} = \tfrac{3}{2}R.$$

কাজ : স্থির চাপে (P) এক গ্রাম অণু গ্যাসকে T_1 থেকে T_2 উষ্ণতা পর্যন্ত উত্তপ্ত করার ফলে যদি আয়তন V_1 থেকে V_2-তে পরিবর্তিত হয় তাহলে,

$$\begin{aligned}
\text{কাজ} &= P(V_2 - V_1) \\
&= PV_2 - PV_1 \\
&= RT_2 - RT_1 \text{ (কেননা } PV = RT) \\
&= R(T_2 - T_2).
\end{aligned}$$

সুতরাং প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য কাজ $= \dfrac{R(T_2 - T_1)}{T_2 - T_1} = R.$

অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি : প্রতি 1°C উষ্ণতাবৃদ্ধির জন্য অন্তরাণবিক শক্তির বৃদ্ধি ধরা যাক প্রতি গ্রাম অণুর জন্য a। আণবিক জটিলতার উপর

a-র মান নির্ভর করে। এক-পরমাণুক অণুসমূহের ক্ষেত্রে $a=0$ হয়। কিন্তু একাধিক পরমাণুবিশিষ্ট অণুর ক্ষেত্রে $a=0$ হয় না, পরন্তু এর একটি ধনাত্মক মান পাওয়া যায়।

(135) ও (136) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$C_P = \tfrac{3}{2}R + a + R = \tfrac{5}{2}R + a \qquad \cdots \qquad (137)$$

এবং $$C_V = \tfrac{3}{2}R + a \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (138)$$

সুতরাং

$$C_P - C_V = \tfrac{5}{2}R + a - \tfrac{3}{2}R - a = R \qquad \cdots \qquad (139)$$

অর্থাৎ কোন গ্যাসের স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতাদ্বয়ের পার্থক্য আণবিক গ্যাস ধ্রুবকের সমান হবে।

আবার,

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\tfrac{5}{2}R + a}{\tfrac{3}{2}R + a}.$$

আণবিক তাপদ্বয়ের অনুপাত বা আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাতকে γ দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। সুতরাং কোন গ্যাসের

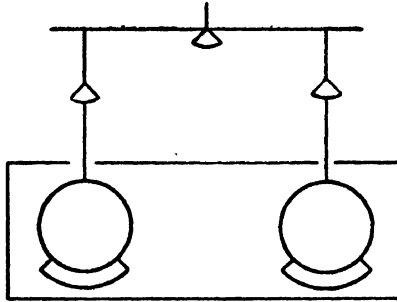
$$\gamma = \frac{\tfrac{5}{2}R + a}{\tfrac{3}{2}R + a} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (140)$$

এই সমীকরণ থেকে স্পষ্টই দেখা যাচ্ছে যে γ-এর সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন মান হবে যথাক্রমে $\frac{5}{3}$ এবং 1. গাণিতিকভাবে,

$$\gamma \leq 1{\cdot}66 > 1.$$

আগেই বলা হয়েছে যে এক-পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে $a=0$. সুতরাং সেক্ষেত্রে $\gamma = 1{\cdot}66$. প্রকৃতপক্ষে He, Ne, A প্রভৃতি নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ক্ষেত্রে γ-এর এই মান পাওয়া যায়। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে গ্যাসের সম্পূর্ণ শক্তি কেবলমাত্র গতীয় প্রকৃতির হওয়ায় γ-এর মান 1·66 হবে, তা অণুতে পরমাণুর সংখ্যা যাই হোক না কেন, কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে γ-এর মান অণুতে পরমাণুসংখ্যা বৃদ্ধির সংগে সংগে হ্রাস পায়। দ্বিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে এই মান মোটামুটি 1·41 হয়।

স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় (Determination of specific heat at constant volume) **:** জলি (J. Joly, 1890)

তাঁর বিখ্যাত স্টীম ক্যালরিমিটারের সাহায্যে সঠিকভাবে গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় করেন। তিনি দুটি সদৃশ তাম্রগোলককে একটি

চিত্র 1·13. Cv নির্ণয়

তুলাদণ্ডের দুইপ্রান্তে ঝুলিয়ে দেন। একটি গোলক থেকে পাম্প করে বায়ু বার করে দেন এবং অপরটিতে যে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় করতে হবে সেই গ্যাস ভর্তি করেন। এর পর দুটি গোলকের উপর স্টীমের ঘনীভবন ঘটান। এই অবস্থায় গোলকদ্বয়ের উষ্ণতা স্টীমের উষ্ণতার সমান হয়। দুটি গোলকের উপর ঘনীভূত বাষ্পের পরিমাণ পৃথক হবে। ঘনীভূত বাষ্পের পরিমাণের এই পার্থক্য শূন্যীকৃত গোলকের দিকে ওজন স্থাপন করে তিনি নির্ণয় করেন।

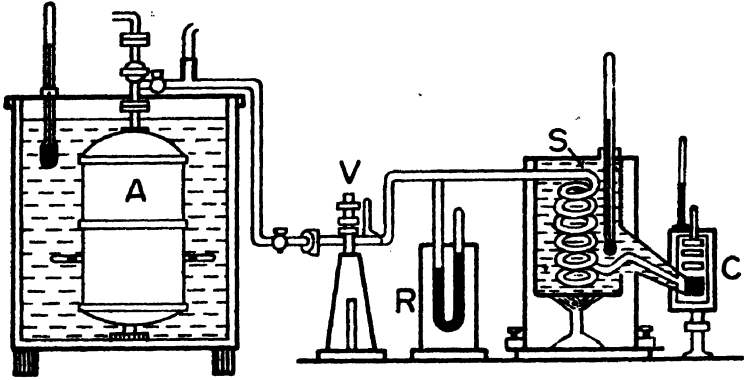
যদি ঘনীভূত অতিরিক্ত বাষ্পের পরিমাণ হয় w গ্রাম, গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ হয় c_v ক্যালরি/ডিগ্রী, স্টীমের ঘনীভবন লীন তাপ হয় l ক্যালরি/গ্রাম, গৃহীত গ্যাসের ভর হয় m গ্রাম, গোলকদ্বয়ের প্রারম্ভিক ও শেষ উষ্ণতা হয় যথাক্রমে t_1 ও t_2 ডিগ্রী সেণ্টিগ্রেড, তাহলে

$$mc_v(t_2-t_1)=wl \qquad \cdots \qquad (141)$$

এই সমীকরণ থেকে সহজেই c_v হিসাব করা যায়।

স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় (Determination of specific heat at constant pressure): রেনো (H. V. Regnault, 1862) নিম্নবর্ণিত পদ্ধতি অবলম্বন করে স্থিরচাপে গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ নির্ণয় করেন।

তাপস্থাপকের মধ্যে রক্ষিত একটি বৃহৎ আধারে (A) শুষ্ক ও বিশুদ্ধ গ্যাসকে সংনমিত করা হয়। এই আধারের সংগে একটি ম্যানোমিটার সংযুক্ত থাকে (চিত্রে দেখানো হয়নি)। আধার থেকে গ্যাসকে প্রবাহিত করা হয় স্টপকক V-এর ভিতর দিয়ে। V-কে উপযোজন করে গ্যাসপ্রবাহের হার

সবসময়ে একই রাখা হয়, ফলে R ম্যানোমিটারে লক্ষিত চাপ সবসময়ে স্থির থাকে। এরপর এই গ্যাসকে উষ্ণ তেলগাহে রক্ষিত তামার কুণ্ডলীর মধ্য দিয়ে এবং সর্বশেষে C ক্যালরিমিটারের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করা হয়।

চিত্র 1·14. C_P নির্ণয়

ধরা যাক, ক্যালরিমিটারের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত গ্যাসের ভর $= m$ গ্রাম, গ্যাসটির স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ $= c_p$, ক্যালরিমিটার ও তার মধ্যবর্তী বস্তুর তাপগ্রাহিতা $= W$, তেলগাহের উষ্ণতা $= T$ এবং ক্যালরিমিটারের উষ্ণতা গ্যাসপ্রবাহের আগে ও পরে যথাক্রমে t_1 ও t_2।

গ্যাস কর্তৃক বর্জিত তাপ $= mc_p\left(T - \dfrac{t_1 + t_2}{2}\right)$.

ক্যালরিমিটার কর্তৃক গৃহীত তাপ $= W(t_2 - t_1)$.

গৃহীত ও বর্জিত তাপ সমান হবে। অতএব

$$mc_p\left(T - \frac{t_1 + t_2}{2}\right) = W(t_2 - t_1) \quad \cdots \qquad (142)$$

এই সমীকরণ থেকে সহজেই c_p-এর মান হিসাব করা যায়।

γ নির্ণয় ঃ স্থির আয়তনে বা স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ পৃথকভাবে নির্ণয় করে আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাত γ নির্ণয় করা যায়। সরাসরিভাবে পরীক্ষার দ্বারাও γ নির্ণয় করা যায়। γ নির্ণয়ের পদ্ধতিগুলি রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের এবং গ্যাসীয় মাধ্যমে শব্দের বেগ নির্ণয়ের নীতির উপর প্রতিষ্ঠিত।

রুদ্ধতাপীয় প্রসারণ (Adiabatic expansion) : রুদ্ধতাপীয় প্রসারণে মণ্ডল তাপ শোষণ বা বর্জন করে না। ক্লেমেণ্ট ও ডেসর্মস্ (F. Clement, C. B. Desormes, 1812) নিম্নবর্ণিত উপায়ে গ্যাসের রুদ্ধতাপীয় প্রসারণ ঘটান। প্রথমে বায়ুচাপের চেয়ে অধিক চাপে একটি স্টপকক ও একটি জল- বা তেল-ম্যানোমিটার সংযুক্ত 30 থেকে 50 লিটার আয়তনবিশিষ্ট একটি পাত্রে গ্যাস ভরা হয়। চাপ (P_1) মাপার পর হঠাৎ স্টপককটি খুলে দেওয়া হয় এবং চাপ যখন বায়ুচাপের (P) সমান হয়, তখন স্টপককটি বন্ধ করে দেওয়া হয়। এই প্রসারণ প্রকৃতপক্ষে রুদ্ধতাপীয়। ফলে গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়। গ্যাসটির উষ্ণতা প্রারম্ভিক উষ্ণতার সমান করার জন্য উত্তপ্ত করা হয়। ফলে চাপ বৃদ্ধি পায়। যখন উষ্ণতা প্রারম্ভিক উষ্ণতার সমান হয় তখন চাপ (P_2) মেপে নেওয়া হয়। যদি P_1 চাপে গ্যাসটির আণবিক আয়তন V_1 হয় এবং রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের পর P চাপে আণবিক আয়তন V হয়, তাহলে তাপগতিবিদ্যা মতে (চতুর্থ অধ্যায় দ্রষ্টব্য),

$$P_1V_1^{\gamma}=PV^{\gamma} \qquad \cdots \qquad (143)$$

বা
$$P_1/P=(V/V_1)^{\gamma}$$

বা
$$(P_1/P)^{1/\gamma}=V/V_1 \qquad \cdots \qquad (144)$$

কিন্তু যেহেতু স্থির উষ্ণতায় বয়েল-সূত্র প্রযোজ্য হবে, অতএব

$$P_1V_1=P_2V$$

বা
$$P_1/P_2=V/V_1 \qquad \cdots \qquad (145)$$

(144) ও (145) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$(P_1/P_2)^{\gamma}=P_1/P$$

বা
$$\gamma(\log P_1-\log P_2)=\log P_1-\log P$$

বা
$$\gamma=\frac{\log P_1-\log P}{\log P_1-\log P_2} \qquad \cdots \qquad (146)$$

তিনটি চাপই (P_1, P, P_2) জ্ঞাত হওয়ায় (146) নং সমীকরণ অনুসারে γ নির্ণীত হবে।

লামার ও প্রিংস্হাইম (O. Lummer, E. Pringsheim, 1898) এবং পার্টিংটন (J. R. Partington, 1913, 1921) এই পদ্ধতির উন্নতিসাধন করেন। তাঁরা 100 লিটারেরও অধিক আয়তনবিশিষ্ট তাম্রগোলক

ব্যবহার করেন এবং রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের পর স্টপককটি বন্ধ না করে খুলে রেখে দেন। প্রসারণের পূর্বের ও পরের উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 এবং T_2 একটি সুবেদী রোধ থার্মোমিটারের সাহায্যে মাপেন। আগের মতই

$$P_1 V_1^{\gamma} = PV^{\gamma} \quad \cdots \quad (147)$$

এবং এক্ষেত্রে

$$P_1 V_1 = RT_1 \text{ ও } PV = RT_2 \quad \cdots \quad (148)$$

(147) ও (148) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$(T_1/T_2)^{\gamma} = (P_1/P)^{\gamma-1} \quad \cdots \quad (149)$$

$$\therefore \quad \gamma = \frac{\log P_1 - \log P_2}{\log P_1/P - \log T_1/T_2} \quad \cdots \quad (150)$$

এই সমীকরণের সাহায্যে γ নির্ণয় করা যায়। গ্যাসগুলি আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ পুরোপুরি মেনে না চলায় লব্ধ γ-মানের সংশোধন প্রয়োজন হয়। উপরোক্ত বৈজ্ঞানিকগণ বার্থেলোট সমীকরণ (পরে বর্ণিত) ব্যবহার করে এই সংশোধন করেন।

শব্দের বেগ থেকে : গ্যাসীয় মাধ্যমে শব্দতরঙ্গ প্রবাহিত হলে পরপর যে সংকোচন ও প্রসারণ হয় তার প্রকৃতি রুদ্ধতাপীয়। দেখানো যায় যে এরূপ অবস্থায় শব্দের বেগকে (c) নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা চলে।

$$\gamma = c^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad \cdots \quad (151)$$

ρ গ্যাসের ঘনত্ব। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ঘনত্ব ρ চাপ P-এর সমানুপাতিক হওয়ায়

$$\rho = k'P, \; k' = \text{সমানুপাতিক ধ্রুবক},$$

$$\text{বা} \quad \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = k' = \frac{\rho}{P} \quad \cdots \quad \cdots \quad (152)$$

আবার M আণবিক ওজনবিশিষ্ট গ্যাসের এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে $\rho = M/V$. সুতরাং

$$\frac{\rho}{P} = \frac{M}{PV} = \frac{M}{RT} \quad \cdots \quad (153)$$

(151) নং সমীকরণে, ρ/P-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\gamma = \frac{c^2 M}{RT} \quad \cdots \quad (154)$$

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে p/P-এর মান বারথেলোট সমীকরণ অনুসারে নির্ণয় করা যেতে পারে।

পরীক্ষায় যে যন্ত্র ব্যবহার করা হয় তা হল 2·5 সেন্টিমিটার ব্যাসবিশিষ্ট প্রায় 15 মিটার দীর্ঘ একটি কুণ্ডলীকৃত নল। এই নলের মধ্যে গ্যাস নেওয়া হয়। নলের একপ্রান্ত একটি ইস্পাতের পর্দা দ্বারা বন্ধ করা থাকে। এই পর্দাকে আঘাত করলেই নলের মধ্যে শব্দতরঙ্গ প্রবাহিত হয়। নলটির দুই প্রান্তে দুটি ছিদ্রের উপর প্লাটিনামের পাতলা পর্দা লাগানো থাকে। ঐ দুটি স্থান অতিক্রম করতে শব্দতরঙ্গের যে সময় লাগে তা বৈদ্যুতিকভাবে একটি কাললিক্ (chronograph)-এর সাহায্যে মাপা হয়। নলের দৈর্ঘ্য এবং এই সময় থেকে শব্দের বেগ, c, নির্ণয় করা হয়। গ্যাসের আণবিক ওজন M এবং পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা T-এর সাহায্যে (154) নং সমীকরণ অনুসারে γ নির্ণয় করা হয়।

পরীক্ষালব্ধ ফলসমূহের পর্যালোচনা : নিচের তালিকায় কয়েকটি গ্যাসের আণবিক তাপগ্রাহিতা C_P ও C_V, তাদের পার্থক্য $C_P - C_V$ ও তাদের অনুপাত $C_P/C_V (=\gamma)$ সংকলিত করা হল।

তালিকা 1·2. গ্যাসের আণবিক তাপ

গ্যাস	C_P ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$	C_V ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$	$C_P - C_V$ ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$	γ
হাইড্রোজেন	6·87	4·88	1·99	1·41
হিলিয়াম	5·00	3·02	1·98	1·66
নাইট্রোজেন	6·96	4·97	1·99	1·40
অক্সিজেন	6·99	4·99	2·00	1·40
কার্বন মনোক্সাইড	7·01	5·02	1·99	1·40
কার্বন ডাই-অক্সাইড	8·89	6·86	2·03	1·30
অ্যামোনিয়া	8·77	6·70	2·07	1·31
মিথেন	8·50	6·50	2·00	1·31
ইথিলিন	10·23	8·19	2·04	1·25
অ্যাসিটিলিন	10·45	8·40	2·05	1·24

এই তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে যে বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে আণবিক তাপদ্বয়ের পার্থক্য $C_P - C_V$ তাত্ত্বিক মান R অর্থাৎ 1·99 ক্যালরির প্রায় সমান হলেও কিছু কিছু বিচ্যুতি দেখা দেয়। এই বিচ্যুতি সহজে তরল করা যায় এমন গ্যাসের ক্ষেত্রেই বেশি হয়। পরীক্ষা করে দেখা গেছে যে এই বিচ্যুতি কম উষ্ণতায় সর্বাধিক হয়। তার কারণ কম উষ্ণতায় গ্যাসগুলি আদর্শ আচরণ থেকে সবচেয়ে দূরে থাকে।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আণবিক তাপের মান হওয়া উচিত, স্থির চাপে $\frac{5}{2}R$ বা 4·97 ক্যালরি এবং স্থির আয়তনে $\frac{3}{2}R$ বা 2·98 ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী। একমাত্র হিলিয়াম (এবং অপর কয়েকটি নিষ্ক্রিয় গ্যাস) ব্যতীত অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রে এই মান লক্ষণীয়ভাবে বেশি হয়। ফলত γ-এর মান 1·66 অপেক্ষা কম হয়। অণুর মধ্যে পরমাণুর সংখ্যা যত বেশি হয় আণবিক তাপের মান ততই বাড়তে থাকে। এর কারণ এই যে অণুতে পরমাণুসংখ্যা বৃদ্ধির সংগে সংগে অন্তরাণবিক শক্তিরও বৃদ্ধি ঘটতে থাকে। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে উষ্ণতার সংগে এই বৃদ্ধির হারকে শূন্য ধরা হয়, কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে তা হয় না। অন্তরাণবিক শক্তির এই বৃদ্ধি শক্তির সমবণ্টন নীতি অনুসরণ করে মোটামুটি হিসাব করা যায়।

শক্তির সমবণ্টন নীতি (The principle of equipartition of energy) : যে কোন অণুর বেগকে পরস্পর সমকোণে অবস্থিত তিনটি নির্দিষ্ট অক্ষরেখায় তিনটি উপাংশে বিভক্ত করা যায়। এক গ্রাম অণু গ্যাসে গড় বর্গবেগ যদি $\overline{c^2}$ হয় এবং এক একটি অক্ষের সমান্তরালে গড় বর্গ-উপাংশের মান যদি যথাক্রমে $\overline{u^2}$, $\overline{v^2}$ এবং $\overline{w^2}$ হয়, তা হলে

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \tfrac{1}{3}\overline{c^2} \qquad \cdots \qquad (155)$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসের স্থানান্তরণ গতীয় শক্তি (translational kinetic energy) E_t হবে

$$E_t = \tfrac{1}{2}mN\overline{c^2} = \tfrac{3}{2}RT \qquad \cdots \qquad (156)$$

N হল অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা। এই শক্তি কেবলমাত্র উষ্ণতা T-এর উপর নির্ভরশীল।

(155) ও (156) নং সমীকরণ থেকে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় যে গ্যাসের স্থানান্তরণ গতীয় শক্তি পরস্পর সমকোণে অবস্থিত তিনটি অক্ষরেখায় বেগবণ্টনের ন্যায় সমভাবে বণ্টিত হয়। স্বভাবতই প্রতি অক্ষরেখায়

প্রতি গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে এই পরিমাণ হবে $\frac{1}{2}RT$, অর্থাৎ প্রতি অণুর ক্ষেত্রে এই পরিমাণ হবে $\frac{1}{2}kT$, k হল বোল্‌টস্‌ম্যান ধ্রুবক বা প্রতি অণুর জন্য গ্যাস ধ্রুবক। লক্ষণীয় যে যেসব দিকে শক্তির বণ্টন হয় সেই দিকগুলি এক একটি **বর্গরাশি** (square term), অর্থাৎ স্থানাংকের বর্গ বা ভরবেগ বা বেগের বর্গ দ্বারা চিহ্নিত হয়। কোন অণুর সম্পূর্ণ শক্তিকে প্রকাশ করার জন্য যতগুলি স্বনির্ভর বর্গরাশির প্রয়োজন হয়, বর্গরাশির সেই সংখ্যাকে ঐ অণুর **স্বাতন্ত্র্যমান** (degrees of freedom) বলা হয়। স্থানান্তরণ গতীয় শক্তির ক্ষেত্রে মোট তিনটি বর্গরাশির প্রয়োজন হয়, সুতরাং এক্ষেত্রে স্বাতন্ত্র্যমান হবে তিন। উপরের আলোচনায় একথা স্পষ্ট হয়েছে যে, **কোন অণুর সমগ্র শক্তি বিভিন্ন স্বাতন্ত্র্যমানের মধ্যে সমভাবে বণ্টিত হয় এবং প্রতি স্বাতন্ত্র্যমানের জন্য এই শক্তির পরিমাণ হবে $\frac{1}{2}k$T।** এই নীতিকে **শক্তির সমবণ্টন নীতি** বলা হয়। ম্যাক্সওয়েলের বণ্টন সূত্র থেকে সহজেই এই নীতির উপপাদন করা যায়।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে এরূপ মনে করা হয় যে অণুর সমগ্র শক্তির একমাত্র উৎস হল স্থানান্তরণ। সুতরাং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে স্থানান্তরণ গতীয় শক্তি ব্যতিরেকে আর কোন শক্তি দেখা যাবে না। স্বভাবতই প্রতি গ্রাম অণুর জন্য শক্তি (E) হবে,

$$E=\frac{3}{2}RT \qquad \cdots \qquad (157)$$

সংজ্ঞানুসারে $$C_V=(\partial E/\partial T)_V \qquad \cdots \qquad (158)$$

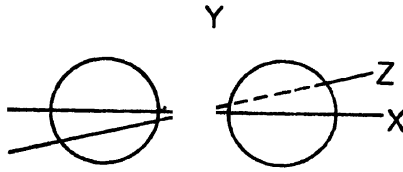
সুতরাং $$C_V=\frac{3}{2}R \qquad \cdots \qquad (159)$$

এবং $$C_P=C_V+R=\frac{5}{2}R \qquad \cdots \qquad (160)$$

অতএব $$\gamma=\frac{C_P}{C_V}=\frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R}=1{\cdot}66 \qquad \cdots \qquad (161)$$

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে শক্তিবণ্টনের চিত্রটি অবশ্য অন্যরূপ। সেক্ষেত্রে প্রতি অণুর স্থানান্তরণের জন্য স্বাতন্ত্র্যমানের সংখ্যা তিন হবে ঠিকই, কিন্তু অণুগুলির ঘূর্ণন (rotation) এবং কম্পন (vibration) জনিত কারণে যে শক্তির উদ্ভব হবে তার স্বাতন্ত্র্যমানের সংখ্যাকেও গণনা করতে হবে। একাণুক অণুসমূহ ঘূর্ণন ও কম্পন বর্জিত হওয়ায় তাদের সমগ্র শক্তি প্রতি গ্রাম অণুর জন্য $\frac{3}{2}RT$ হবে এবং আদর্শ গ্যাসীয় অণুর ন্যায় তাদের γ হবে 1·66। আর্গন, নিয়ন প্রভৃতি নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রকৃতপক্ষে γ-মান 1·66-এর

খুবই কাছাকাছি হয়। কিন্তু একাধিক পরমাণুবিশিষ্ট অণুর ক্ষেত্রে ঘূর্ণন ও কম্পনজাত কারণে স্বাতন্ত্র্যমান তিনের বেশি হবে এবং স্বভাবতই তাদের আণবিক তাপগ্রাহিতা (স্থির আয়তনে) $\frac{3}{2}R$-এর বেশি হবে।

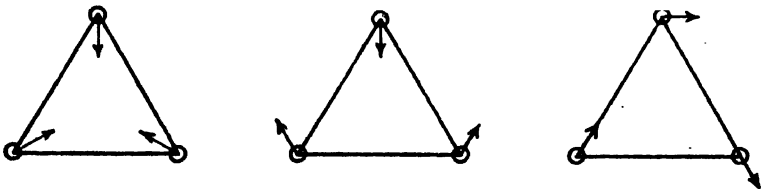
দ্বিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে স্থানান্তরণ স্বাতন্ত্র্যমান হবে 3। ঘূর্ণনের ক্ষেত্রে দুটি পরমাণুকে পরস্পর লম্বভাবে অবস্থিত দুটি অক্ষ বরাবর ঘূর্ণনরত করা যায়। দুটি অক্ষের জন্য দুটি বর্গরাশির প্রয়োজন হবে। সুতরাং ঘূর্ণনের জন্য স্বাতন্ত্র্যমান

চিত্র 1·15. দ্বিপরমাণুক অণুর ঘূর্ণন

হবে 2। দুটি পরমাণু একে অপরের বিপরীতে কম্পিত হয়। ফলে অণুটির স্থিতীয় ও গতীয় দুইপ্রকার শক্তিই থাকবে। এই দুইপ্রকারের শক্তি যথাক্রমে দুটি বর্গরাশির দ্বারা প্রকাশিতব্য। সুতরাং কম্পন স্বাতন্ত্র্যমানের সংখ্যা হবে 2।

অতএব একটি দ্বিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে মোট স্বাতন্ত্র্যমান 7 হবে এবং মোট শক্তি হবে $7 \times \frac{1}{2}kT$ বা $\frac{7}{2}kT$। প্রতি গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে,

$$E = \frac{7}{2}NkT = \frac{7}{2}RT, \text{ কারণ } Nk = R \text{ ।}$$

$$\text{সুতরাং} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{7}{2}R = \frac{7}{2} \times 2 = 7 \text{ ক্যালরি ।}$$

অরৈখিক (non-linear) ত্রিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে স্থানান্তরণের জন্য স্বাতন্ত্র্যমান হবে 3 এবং ঘূর্ণনের জন্যও হবে 3। এছাড়া ত্রিপরমাণুক অণুর

চিত্র 1·16. ত্রিপরমাণুক অণুর ঘূর্ণন

ক্ষেত্রে তিনরকম কম্পনবেগ দেখা দেবে। প্রত্যেক প্রকার কম্পনবেগের স্বাতন্ত্র্যমান 2 হওয়ায় মোট কম্পন স্বাতন্ত্র্যমান 6 হবে। অর্থাৎ অরৈখিক ত্রিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে মোট স্বাতন্ত্র্যমান হবে 12 এবং প্রতি গ্রাম অণুর জন্য মোট শক্তি E হবে,

$$E = 12 \times \tfrac{1}{2}RT = 6RT \qquad \cdots \qquad (162)$$

সাধারণভাবে যদি একটি অণুতে n পরমাণু থাকে, তাহলে স্থানান্তরণ স্বাতন্ত্র্যমান 3 হবে; অণুটি যদি অরৈখিক হয় তাহলে ঘূর্ণন স্বাতন্ত্র্যমান 3 হবে এবং অণুটির $(3n-6)$ প্রকার কম্পন থাকায় কম্পন স্বাতন্ত্র্যমান হবে $2(3n-6)$। রৈখিক অণুর ক্ষেত্রে ঘূর্ণন স্বাতন্ত্র্যমান হবে 2 এবং কম্পন স্বাতন্ত্র্যমান হবে $2(3n-5)$। যদি r এবং v যথাক্রমে ঘূর্ণন ও কম্পন স্বাতন্ত্র্যমান হয়, তাহলে প্রতি গ্রাম অণুর জন্য মোট শক্তি E হবে,

$$E = (3+r+v) \times \tfrac{1}{2}RT \qquad \cdots \qquad (163)$$

সুতরাং $$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \tfrac{1}{2}(3+r+v)\,R\,; \qquad (164)$$

$$C_P = C_V + R = \tfrac{1}{2}(5+r+v)\,R \qquad (165)$$

এবং $$\gamma = \frac{5+r+v}{3+r+v} \qquad (166)$$

খুব কম উষ্ণতায় যখন অণুসমূহের ঘূর্ণন ও কম্পনস্তর হয় নিম্নতম, তখন যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে γ হবে 1·66-এর সমান। পরীক্ষামূলকভাবে

তালিকা 1·3. স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতা (ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$)

গ্যাস	γ	0°	100°	200°	500°	1200°	2000°
A	1·666	2·98	2·98	2·98	2·98	3·00	3·00
H_2	1.41	4·87	4·93	5·05	5·16	5·67	6·28
N_2, O_2, CO	1·40	4·99	5·05	5·15	5·26	5·75	6·3
Cl_2	1·36	5·95	6·3	6·7	6·9	7·1	7·2
CO_2	1·31	6·68	7·69	9·04	9·75	10·6	11·1
NH_3	1·32	6·62	7·05	8·3	9·5	11·4	–

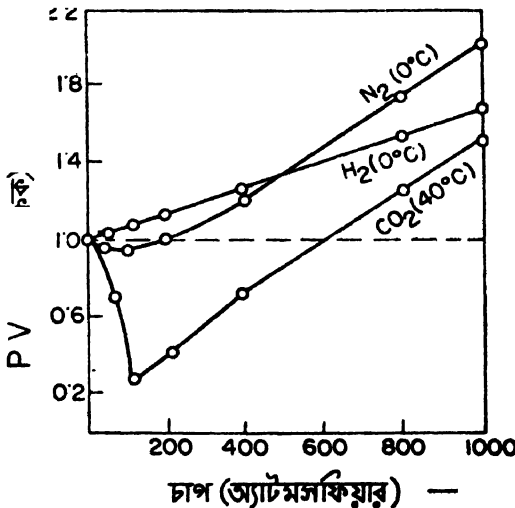
হাইড্রোজেন ও ডয়টেরিয়মের ক্ষেত্রে এরূপ পাওয়া গেছে। উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সংগে অবশ্য γ-এর মান কমতে থাকে, কারণ তখন ঘূর্ণন ও কম্পনজাত শক্তিরও প্রকাশ ঘটতে থাকে।

পূর্ব-পৃষ্ঠার তালিকায় পরীক্ষালব্ধ ফল সন্নিবিষ্ট করা হয়েছে। দেখা যাচ্ছে যে এক-পরমাণুক নিষ্ক্রিয় গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে তাত্ত্বিক ও পরীক্ষালব্ধ ফল একই হয়। H_2, N_2, O_2, CO প্রভৃতি দ্বিপরমাণুক অণুর ক্ষেত্রে আণবিক তাপ প্রায় 5 ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$। এর মধ্যে 3 ক্যালরি স্থানান্তরণের জন্য হওয়ায় ঘূর্ণন ও কম্পনের জন্য 2 ক্যালরি অর্থাৎ R হবে। তার অর্থ ঘূর্ণন ও কম্পনের সম্মিলিত স্বাতন্ত্র্যমান 2 হবে। এই ধরনের দ্বিপরমাণুক অণুকে দৃঢ় ঘূর্ণক (rigid rotator) বলা হয়। Cl_2-এর ক্ষেত্রে আণবিক তাপ প্রায় 6 ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$ হওয়ায় ঘূর্ণন ও কম্পনজাত শক্তি হবে 3 ক্যালরি বা $\frac{3}{2}R$, অর্থাৎ কম্পন ও ঘূর্ণনের মোট স্বাতন্ত্র্যমান হবে 3। স্বাতন্ত্র্যমান বেশি হওয়ার কারণ এই যে এক্ষেত্রে কম্পনের সংগে সংগে একটি অক্ষরেখা বরাবর ঘূর্ণন হবে। H_2 প্রভৃতি অণুর ক্ষেত্রে এবং Cl_2 অণুর ক্ষেত্রে যে ধরণের ঘূর্ণন হয় তা প্রকৃতপক্ষে বিভিন্ন হওয়ায় কেবলমাত্র Cl_2 অণুর তাপগ্রহিতার ক্ষেত্রে এই ঘূর্ণনের অবদান থাকবে, কিন্তু H_2, N_2 প্রভৃতি অণুর ক্ষেত্রে এই অবদান থাকবে না, এরূপ যুক্তি গ্রহণযোগ্য নয়। সুতরাং তাপ-গ্রাহিতার পার্থক্যের অন্যতর কারণ থাকা সম্ভব। সেরূপ একটি সম্ভাবনা এই যে উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সংগে তাপগ্রাহিতা $\frac{1}{2}R$-এর গুণিতক হিসাবে বাড়ে না। সমগ্র অণুসমূহের একাংশের সম্ভাব্য সবগুলি বর্গরাশি কার্যকরী হয় এবং উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সংগে এই অংশ বাড়তে থাকে। যেমন ধরা যাক সাধারণ উষ্ণতায় Cl_2-এর অর্ধেক অণু ঘূর্ণিত ও কম্পিত হয়। এর জন্য মোট সাতটি বর্গরাশির প্রয়োজন হবে। অণুসমূহের বাকী অর্ধাংশ যদি কেবলমাত্র ঘূর্ণিত হয় (কম্পিত হয় না) তাহলে মোট পাঁচটি বর্গরাশির প্রয়োজন হবে। সুতরাং সমগ্র অণুসমূহের ক্ষেত্রে গড়ে ছয়টি বর্গরাশির প্রয়োজন হবে। ফলত আণবিক তাপ হবে $6\times\frac{1}{2}R$ বা $3R$ বা 6 ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$। উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সংগে 7 স্বাতন্ত্র্যমানবিশিষ্ট অণুসংখ্যা বাড়তে থাকে, ফলে আণবিক তাপের মানও বাড়তে থাকে। আণবিক তাপের সর্বোচ্চ মান অবশ্য 7-এর বেশি হওয়া উচিত নয়, কিন্তু পরীক্ষায় দেখা যায় 1200° বা তার চেয়ে বেশি উষ্ণতায় Cl_2-এর আণবিক তাপ 7-এর চেয়ে বেশি হয়। উষ্ণতার সংগে আণবিক তাপের পরিবর্তনকে কোয়াণ্টামবাদ দ্বারা ব্যাখ্যা করা হয়ে থাকে।

প্রকৃত গ্যাস (Real gases)

প্রকৃত গ্যাস (Real gases)**:** গতিবাদ প্রয়োগ করে যেসব সমীকরণ পাওয়া যায় সেগুলি প্রকৃতপক্ষে কোন গ্যাসই সঠিক মেনে চলে না। উচ্চ উষ্ণতায় ও খুব কম চাপে গ্যাসগুলি সাধারণভাবে গতিবাদ থেকে প্রাপ্ত সমীকরণ $PV = nRT$ মেনে চলে, কিন্তু বিপরীতক্ষেত্রে, অর্থাৎ কম উষ্ণতায় ও উচ্চ চাপে খুব বেশি রকমের বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। এই কারণে গ্যাসগুলিকে **আদর্শ গ্যাস** (ideal gas) ও **প্রকৃত গ্যাস** (real gas) এই দুইভাগে ভাগ করা হয়। আদর্শ গ্যাস প্রকৃতপক্ষে কল্পিত গ্যাস, কারণ যে গ্যাস গতি সমীকরণ, অর্থাৎ গতিবাদ, পুরোপুরি মেনে চলে তাকেই আদর্শ গ্যাস বলা হয়। প্রকৃত গ্যাস হল বাস্তব অস্তিত্বসম্পন্ন গ্যাস। প্রকৃত গ্যাসসমূহ আদর্শ গ্যাসের থেকে পৃথক, কারণ তারা সাধারণভাবে গতি সমীকরণ মেনে চলে না। কেবলমাত্র কতকগুলি নির্দিষ্ট শর্ত প্রয়োগ করলে তবেই কোন কোন ক্ষেত্রে প্রকৃত গ্যাসসমূহ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চলে।

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ আচরণ থেকে যেসব বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায় তা সংক্ষেপে নিচে বর্ণনা করা হল।

বয়েলের সূত্র থেকে বিচ্যুতি (Deviations from Boyle's law)**:** বয়েলের সূত্র অনুসারে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন গ্যাসের চাপ-আয়তন

চিত্র 1·17. চাপের সংগে PV-এর পরিবর্তন

গুণফল (PV) ধ্রুবক হবে। রেনো (H. V. Regnault, 1847-1862) এবং অ্যামাগাট (E. H. Amagat, 1880-1893) বিভিন্ন গ্যাসের সংনম্যতার (compressibility) উপর যে পরীক্ষানিরীক্ষা করেন তার ফল থেকে দেখা যায় বয়েলের এই সূত্র সম্পূর্ণ ঠিক নয়।

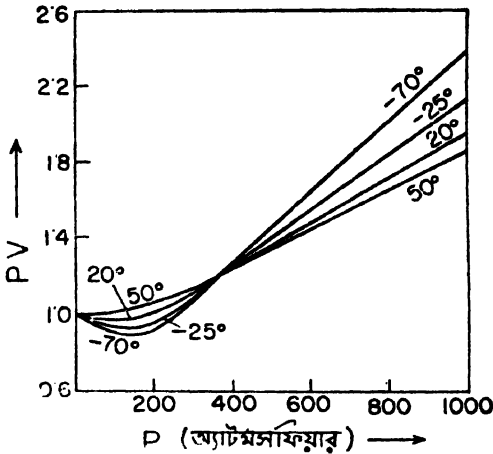
নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগাট যে সকল PV-P লেখচিত্র পান তা আংশিকভাবে (1·17) নং চিত্রে দেখান হল। এই চিত্রে P-অক্ষের সমান্তরাল ভগ্নরেখাদ্বারা আদর্শ ক্ষেত্রে যেরূপ হওয়া উচিত তা বোঝান হল। শূন্যচাপে PV-এর আপক্ষিক মান 1·0 ধরা হয়েছে। চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে যে CO_2, H_2 এবং N_2-এর প্রত্যেকের ক্ষেত্রেই অধিক চাপে PV-এর মান আদর্শ মান অপেক্ষা বেশি হয়, অর্থাৎ চাপপ্রয়োগে আয়তনের যতখানি সংকোচন হওয়া উচিত, তা হয় না। সুতরাং অধিক চাপে গ্যাসগুলি কম সংনম্য। আবার চাপ যদি বেশি না হয় তাহলে PV-এর মান আদর্শ মান অপেক্ষা কম হয়। স্বভাবতই এই অবস্থায় গ্যাসগুলি বেশি সংনম্য। খুব কম চাপে, প্রায় শূন্য চাপে, কিন্তু সবগুলি গ্যাসের ক্ষেত্রেই PV-মান তাত্ত্বিক আদর্শ মানের সমান। চাপবৃদ্ধির ফলে PV-মানের কিরূপ পরিবর্তন হয় তা (1·4) নং তালিকা থেকে বোঝা যায়।

তালিকা 1·4. চাপ-আয়তন গুণফলের আপেক্ষিক মান

চাপ (বায়ুমণ্ডল)	হাইড্রোজেন (0°C)	নাইট্রোজেন (0°C)	কার্বন ডাই অক্সাইড (40°C)
1	1·0000	1·0000	1·0000
50	1·0330	0·9846	0·7143
100	1·0639	0·9846	0·2695
200	1·1336	1·0365	0·4087
400	1·2775	1·2557	0·7178
1000	1·7107	2·0641	1·5525

সাধারণভাবে দেখা যায় যে সহজে তরলীভূত হয় এমন গ্যাস, এক্ষেত্রে কার্বন ডাই অক্সাইড, কম চাপেও আদর্শ আচরণ থেকে অতিমাত্রায় বিচ্যুত হয়।

অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রে 1 থেকে 10 বায়ুমণ্ডল চাপের মধ্যে এই বিচ্যুতি কম হয় (<5%)।

উপরের চিত্র থেকে দেখা যায় যে নাইট্রোজেন ও কার্বন ডাই অক্সাইডের ক্ষেত্রে *PV-P* লেখ প্রথমদিকে নিম্নগামী হয়ে পরে উর্ধ্বগামী হয়। হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে এরূপ না হয়ে প্রথম থেকেই উর্ধ্বগামী হয়। ফলে নাইট্রোজেন ও কার্বন ডাই অক্সাইডের মত এই লেখ একটি সর্বনিম্ন বিন্দুর মধ্য দিয়ে যায় না। এর কারণ (1·18) নং চিত্র থেকে বোঝা যাবে। এই চিত্রে বিভিন্ন উষ্ণতায় নাইট্রোজেনের *PV-P* লেখ দেওয়া হল। এই চিত্র থেকে দেখা যায় যে উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে *PV-P* লেখের নিম্নগামিতা হ্রাস পায় এবং অধিক উষ্ণতায় নাইট্রোজেনের *PV-P* লেখ 0°C উষ্ণতায় হাইড্রোজেনের *PV-P* লেখের অনুরূপ হয়। হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রেও এই নিম্নগামিতা লক্ষ্য করা যাবে যথেষ্ট কম উষ্ণতায়। হিলিয়াম ও নিয়নও হাইড্রোজেনের ন্যায় আচরণ করে।

চিত্র 1·18. নাইট্রোজেনের *PV-P* চিত্র (বিভিন্ন উষ্ণতায়)

বয়েল উষ্ণতা (Boyle temperature)**:** (1·18) নং চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে যে উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে নাইট্রোজেনের ক্ষেত্রে *PV-P* লেখের নিম্নগামিতা ক্রমশ হ্রাস পায় এবং লেখের সর্বনিম্ন বিন্দু ক্রমশ *PV*-অক্ষের দিকে সরে যায়। সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই এরূপ ঘটনা লক্ষ্য করা যায়। শেষ পর্যন্ত একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এই সর্বনিম্ন বিন্দু *PV* অক্ষের উপরে

পাতিত হয় এবং এই অবস্থায় লেখটি কিছুদূর পর্যন্ত P-অক্ষের সমান্তরাল হয়, অর্থাৎ মোটামুটি বেশি চাপ পর্যন্ত বয়েলের সূত্র প্রযোজ্য হয়। এই নির্দিষ্ট উষ্ণতাকে **বয়েল উষ্ণতা** বলা হয়। এই উষ্ণতা কোন নির্দিষ্ট গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট, কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন। বয়েল উষ্ণতার তাৎপর্য এই যে এই উষ্ণতার নিচে কোন গ্যাসের PV-P লেখে প্রারম্ভিক নিম্নগামিতা ও শেষে ঊর্ধ্বগামিতা দেখা যাবে এবং ওই উষ্ণতার উপরে এই লেখ ক্রমশ ঊর্ধ্বগামী হবে। এই উষ্ণতায় গ্যাসটি মোটামুটিভাবে বয়েলের সূত্র মেনে চলবে। হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের বয়েল উষ্ণতা খুবই কম, যথাক্রমে প্রায় $-165°C$ এবং $-240°C$। নাইট্রোজেন ও অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা মোটামুটি বেশি। সাধারণভাবে দেখা যায় যে সহজে তরলে পরিণত করা যায় এরূপ গ্যাসের বয়েল উষ্ণতা অপেক্ষাকৃত বেশি।

সংনম্যতা গুণাংক (Compressibility coefficient) **:** নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রতি বায়ুমণ্ডল চাপ বৃদ্ধির ফলে কোন গ্যাসের একক আয়তনে যে সংকোচন ঘটে তাকে ঐ গ্যাসের **সংনম্যতা গুণাংক** বলে। পরীক্ষামূলকভাবে দেখা যায় যে এই গুণাংক বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হয়। চাপ ও উষ্ণতার পরিবর্তনের ফলেও গ্যাসের সংনম্যতা গুণাংক পরিবর্তিত হয়। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে সংনম্যতা গুণাংক কেবলমাত্র চাপের উপর নির্ভরশীল হওয়া উচিত। গ্যাসের প্রকৃতি বা উষ্ণতার উপরে এর নির্ভরশীলতা থাকা উচিত নয়। নিচে নির্ণীত সমীকরণ থেকে একথা আরও স্পষ্টভাবে বোঝা যায়।

সংজ্ঞানুসারে কোন গ্যাসের সংনম্যতা গুণাংক (β) হবে,

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad (167)$$

আদর্শ গ্যাসের n গ্রামঅণুর ক্ষেত্রে,

$$PV = nRT \quad \cdots \quad (168)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (168) নং সমীকরণকে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়

$$PdV + VdP = 0$$

বা $$P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V$$

সুতরাং $$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} \quad \cdots \quad (169)$$

চার্লস্-এর সূত্রের থেকে বিচ্যুতি (Deviations from Charles' law) **:** চার্লসের সূত্র অনুসারে নির্দিষ্ট চাপে প্রতি ডিগ্রী সেণ্টিগ্রেড উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য কোন গ্যাসের $0°C$ উষ্ণতায় যে আয়তন থাকে তার নির্দিষ্ট অংশ বৃদ্ধি পায়। একক আয়তনের ক্ষেত্রে এই নির্দিষ্ট গুণক হবে 0·003661। নির্দিষ্ট চাপে প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য একক আয়তনে যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে ঐ গ্যাসের **প্রসারাংক** (coefficient of expansion) বলে। গাণিতিকভাবে প্রসারাংক α-এর সমীকরণ হবে,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{170}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে (168) নং সমীকরণকে নির্দিষ্ট চাপে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nR$$

বা $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T} \tag{171}$$

সুতরাং আদর্শ গ্যাসের প্রসারাংক কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল হবে, কিন্তু গ্যাসের প্রকৃতি বা চাপের উপর নির্ভরশীল হবে না। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায় যে প্রকৃত গ্যাসসমূহের প্রসারাংক গ্যাসের প্রকৃতি এবং চাপের উপরেও নির্ভরশীল হয়। (1·5) নং তালিকা থেকে দেখা যায় যে চাপের সংগে গ্যাসের প্রসারাংকের পরিবর্তন ঘটে।

তালিকা 1·5. 0° থেকে 100° সেণ্টিগ্রেড উষ্ণতান্তরে গড় প্রসারাংক

চাপ (বায়ুমণ্ডল)	হাইড্রোজেন	নাইট্রোজেন	কার্বন ডাই অক্সাইড
1	366×10^{-5}	368×10^{-5}	372×10^{-5}
200	314	433	1115
500	278	315	349
1000	218	—	206

আরও দেখা যাচ্ছে যে অপেক্ষাকৃত কম চাপে প্রসারাংকের মান তাত্ত্বিক মান 0·003661-এর খুবই কাছাকাছি হয়। চাপ যত বৃদ্ধি পায় ততই প্রসারাংকের অধিকতর পরিবর্তন ঘটে, অর্থাৎ গ্যাসগুলির আচরণ চার্লসের সূত্র থেকে তত বেশি বিচ্যুত হয়। সহজে তরল করা যায় এমন গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে এই বিচ্যুতি অপেক্ষাকৃত বেশি হয়। প্রসারাংক-চাপ লেখকে শূন্যচাপ পর্যন্ত বর্ধিত করে প্রসারাংকের যে মান পাওয়া যায় তা তাত্ত্বিক আদর্শমানের সমান।

অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র থেকে বিচ্যুতি (Deviations from Avogadro's law)**:** অণুর মধ্যে উপস্থিত পরমাণুসমূহের ভর যোগ করে যে আণবিক ভর পাওয়া যায়, সেই ভরের ভিত্তিতে 1 গ্রাম অণু গ্যাস $0°C$ উষ্ণতায় এবং 1 বায়ুমণ্ডল চাপে যে আয়তন অধিকার করে, অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র অনুসারে, তার পরিমাণ হওয়া উচিত 22,400 ঘ. সে.। এই আয়তন গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল নয়।

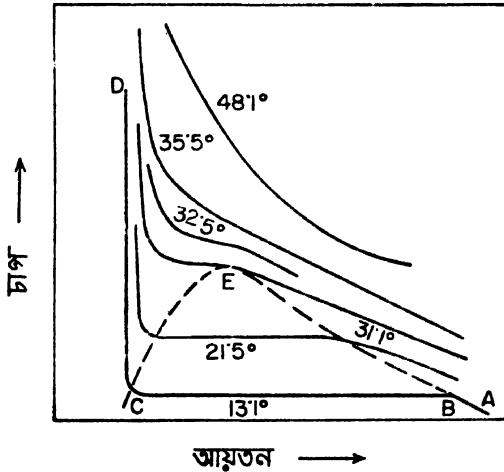
তালিকা 1·6. গ্রাম-আণবিক আয়তন

গ্যাস	আণবিক ওজন	$0°C$ উষ্ণতায় ও 1 বায়ুমণ্ডল চাপে 1 গ্রাম অণুর আয়তন
হাইড্রোজেন	2·016	22,425 ঘ. সে.
নাইট্রোজেন	28·016	22,402
অক্সিজেন	32·000	22,394
অ্যামোনিয়া	17·032	22,084
কার্বন ডাই অক্সাইড	44·010	22,264

(1·6) নং তালিকা থেকে দেখা যায় যে বিভিন্ন গ্যাসের গ্রাম আণবিক আয়তন মোটামুটি ধ্রুবক, কিন্তু সঠিক ধ্রুবক নয়। এ থেকে বোঝা যায় যে প্রকৃত গ্যাসগুলি অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র ঠিক ঠিক মেনে চলে না। আরও দেখা যায় যে সহজে তরলীভূত হয় এমন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিচ্যুতির পরিমাণ, আগের মতই, অপেক্ষাকৃত বেশি।

জুল-থমসন প্রসারণ (Joule-Thomson expansion)**:** গ্যাসের গতিবাদ অনুসারে কোন গ্যাসের শক্তি তার উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল,

চাপ বা আয়তনের উপরে নয়। কিন্তু দেখা যায় যে কোন গ্যাসকে সচ্ছিদ্র প্লাগের মধ্য দিয়ে রুদ্ধতাপীয়ভাবে উচ্চ চাপ থেকে নিম্ন চাপে প্রসারিত করলে তার উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটে। এই ঘটনাকে **জুল-থমসন প্রভাব** (Joule-Thomson effect) বলে। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রসারণের ফলে কোন শক্তি-পরিবর্তন, অর্থাৎ উষ্ণতা-পরিবর্তন, হবার কথা নয়।

এণ্ড্রুজের সমতাপীয় লেখচিত্র : সন্ধি অবস্থা (Andrews' isothermals : The critical state) : কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের আয়তনের উপর নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপের প্রভাব সম্পর্কে এণ্ড্রুজের (T. Andrews) কাজ প্রকাশিত হয় 1869 খ্রীস্টাব্দে। কার্বন ডাই অক্সাইডের চাপ-আয়তন লেখচিত্রটিতে দেখা যাচ্ছে যে 48·1° উষ্ণতায় যে লেখ পাওয়া যায় তা বয়েল সূত্র থেকে প্রাপ্ত লেখের ন্যায় ($PV=$ ধ্রুবক), কিন্তু তার নিচে যে কোন উষ্ণতায় এই লেখচিত্রের প্রকৃতি অন্যরূপ। 13·1° উষ্ণতায় লক্ষণীয় যে AB অংশ $PV=$ ধ্রুবক লেখের অনুরূপ। এই অংশে চাপবৃদ্ধির সংগে সংগে আয়তন হ্রাস পায়। BC অংশ V-অক্ষের সমান্তরাল হওয়ায় এই অংশে আয়তনের পরিবর্তন ঘটলেও চাপের কোন

চিত্র 1·19. কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের সমতাপীয় P-V চিত্র

পরিবর্তন হয় না। প্রকৃতপক্ষে এই অংশে গ্যাস ক্রমশ তরলে পরিণত হতে থাকে। তরলীভবন শুরু হয় B বিন্দুতে এবং শেষ হয় C বিন্দুতে।

CD অংশ স্বভাবতই তরল কার্বন ডাই অক্সাইডের উপর চাপের প্রভাব নির্দেশক। চাপপ্রয়োগে তরলের আয়তনের খুব বেশি সংকোচন হয় না। তাই CD অংশ মোটামুটি খাড়াভাবে অবস্থিত। সুতরাং ABCD লেখকে তিনভাগে ভাগ করা যায়, AB, BC এবং CD। AB অংশ গ্যাসের জন্য, BC অংশ তরলীভবনের জন্য এবং CD অংশ তরলের জন্য। ABCD লেখে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু (B) এবং একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (C) আছে। উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে দেখা যায় যে B ও C বিন্দুদ্বয় ক্রমশ পরস্পরের নিকটবর্তী হয় এবং BC অংশের দৈর্ঘ্য হ্রাস পায়। AB ও CD অংশের প্রকৃতি একই থাকে। $31{\cdot}1^{\circ}C$ উষ্ণতায় B ও C বিন্দুদ্বয় একত্র মিলিত হয় E বিন্দুতে, অর্থাৎ তরলীভবন অংশ BC একটি বিন্দুতে পরিণত হয়। অর্থাৎ E বিন্দুর একপাশে গ্যাস এবং অন্যপাশে তরল থাকবে। সুতরাং $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতায় কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের উপর চাপ ক্রমাগত বাড়াতে থাকলে আয়তন কমতে কমতে হঠাৎ (E বিন্দুতে) তরলে পরিণত হবে এবং তার পরেও আয়তনের সংকোচন হতে থাকবে। $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতার উপরে যে কোন উষ্ণতায় কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের ক্ষেত্রে E বিন্দুর অস্তিত্ব নেই। অর্থাৎ $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতার উপরে তরলীভবন অংশ বিলুপ্ত। সুতরাং $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতার উপরে কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসকে তরলে পরিণত করা যাবে না, চাপ যতই হোক না কেন। নিচের দিক থেকে $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতা পর্যন্ত লেখগুলির সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দুসমূহের সঞ্চারপথ অধিবৃত্তাকার হয় এবং অধিবৃত্তের শীর্ষবিন্দু হয় E।

কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের ক্ষেত্রে $31{\cdot}1^{\circ}$ উষ্ণতা হল সর্বোচ্চ উষ্ণতা যার উপরে চাপ প্রয়োগে ঐ গ্যাসকে তরলে পরিণত করা সম্ভব নয়। অন্যান্য গ্যাসের ক্ষেত্রেও এরূপ একটি সর্বোচ্চ উষ্ণতা পাওয়া যায়। বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা বিভিন্ন, কিন্তু নির্দিষ্ট গ্যাসের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা নির্দিষ্ট। এই উষ্ণতাকে **সন্ধি উষ্ণতা** (critical temperature) বলা হয়। তাহলে সন্ধি উষ্ণতার সংজ্ঞা হবে—

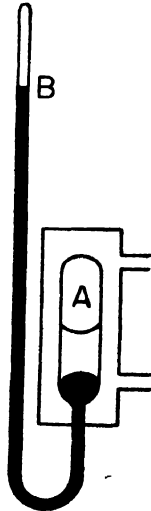
যে উষ্ণতার উপরে কোন গ্যাসকে কেবলমাত্র চাপ প্রয়োগ করে তরলে পরিণত করা যায় না, সেই উষ্ণতাকে ঐ গ্যাসের **সন্ধি উষ্ণতা** বলে।

সন্ধি উষ্ণতায় কোন গ্যাসকে ঠিক ঠিক তরলীভূত করতে যে চাপের প্রয়োজন হয় সেই চাপকে ঐ গ্যাসের **সন্ধি চাপ** (critical pressure) বলে। সন্ধি উষ্ণতার ন্যায় সন্ধি চাপও নির্দিষ্ট গ্যাসের জন্য নির্দিষ্ট, কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হবে।

সন্ধি উষ্ণতা ও সন্ধি চাপে কোন গ্যাসের এক গ্রাম অণুর আয়তনকে ঐ গ্যাসের **সন্ধি আয়তন** (critical volume) বলা হয়। এটিও নির্দিষ্ট গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট, কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হবে।

কোন গ্যাসের সন্ধি উষ্ণতা, সন্ধি চাপ এবং সন্ধি আয়তনকে একত্রে **সন্ধি ধ্রুবক** (critical constants) বলা হয়। যথাক্রমে T_c, P_c এবং V_c দ্বারা এদের চিহ্নিত করা হয়। কোন গ্যাসের **সন্ধি অবস্থা** (critical state) বলতে বোঝা যায় যে ঐ গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা স্থিতিমাপ-সমূহের মান P_c, V_c এবং T_c-এর সমান।

গ্যাসের ক্ষেত্রে সন্ধি ধ্রুবকসমূহের অস্তিত্ব গতিবাদের পরিপন্থী। সুতরাং এটি আর একটি বিচ্যুতি।

সন্ধি চাপ ও সন্ধি উষ্ণতার পরীক্ষামূলক নির্ণয়ঃ 1822 খ্রীস্টাব্দে দ্য লা তুর (Cagniard de la Tour) লক্ষ্য করেন যে আংশিক তরলপূর্ণ একটি সীলকরা নলকে ক্রমশ উত্তপ্ত করলে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরল-গ্যাস

চিত্র 1·20. সন্ধি অবস্থা পর্যবেক্ষণ

পৃথকীকরণ তলটি অকস্মাৎ বিলুপ্ত হয়। আবার ঠাণ্ডা করতে থাকলে ঐ একই উষ্ণতায় পৃথকীকরণ তলের পুনরাবির্ভাব ঘটে। সন্ধি অবস্থাতেই কেবল এরূপ হওয়া সম্ভব, কারণ সন্ধি অবস্থায় এণ্ড্রুজের লেখচিত্রে তরলীভবন অংশ একটি বিন্দুতে পর্যবসিত, ফলে গ্যাস-তরল পরিবর্তন আকস্মিকভাবেই হবে।

দ্য লা তুরের এই পর্যবেক্ষণের উপর ভিত্তি করে সন্ধি ধ্রুবক নির্ণয়ের যে পদ্ধতি আবিষ্কৃত হয় তা মোটামুটি নিম্নরূপ। পরীক্ষায় ব্যবহৃত যন্ত্রটি (1·20) নং চিত্রে প্রদর্শিত হল। এই যন্ত্রে A বাল্‌বে তরল ও বাষ্প আবদ্ধ করা হয় মার্কারী দ্বারা এবং একটি ম্যানোমিটার B-এর সাথে A-কে যুক্ত করা হয়। B নলে বায়ু আবদ্ধ থাকে যার আয়তন থেকে মণ্ডলের চাপ মাপা যায়। A-কে একটি আবরণ দ্বারা আবৃত করা হয় এবং ঐ আবরণের মধ্য দিয়ে বাষ্প প্রবাহিত করে A-কে উত্তপ্ত করা হয়। একটি থার্মোমিটারের সাহায্যে উষ্ণতা জানা যায়। A-কে যত উত্তপ্ত করা যায় ততই আবদ্ধ তরল বেশি করে বাষ্পীভূত হয় এবং ভিতরের চাপ বাড়তে থাকে। এই চাপ B ম্যানোমিটার থেকে জানা যায়। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় হঠাৎ A বাল্‌বের মধ্যেকার তরল-বাষ্প পৃথকীকরণ তলটি বিলুপ্ত হয়ে যায়। এই উষ্ণতাই সন্ধি উষ্ণতা। ম্যানোমিটারে এই সময়ে প্রদর্শিত চাপই সন্ধি চাপ। সম্পূর্ণ বাষ্পীভূত তরলকে ঠাণ্ডা করতে থাকলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আবার পৃথকীকরণ তলটি ফিরে আসে। এই উষ্ণতাও সন্ধি উষ্ণতা। দুটি উষ্ণতার গড়কেই সন্ধি উষ্ণতার প্রকৃত মান বলে ধরা হয়।

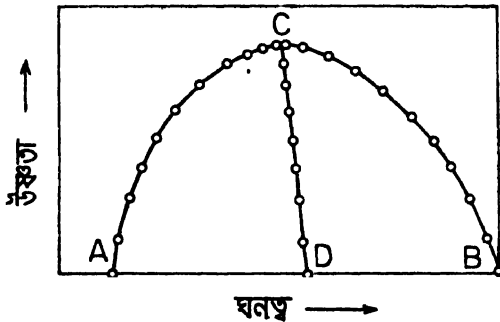
তরল এবং বাষ্পদশার সহাবস্থানের সময়ে সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আয়তনের উপর নির্ভর করে না। কিন্তু সন্ধি উষ্ণতার ঊর্ধ্বে কেবলমাত্র বাষ্পের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আয়তনের উপর চাপ নির্ভরশীল। কয়েকটি ইস্পাতনির্মিত নলে কোন তরলের ভিন্ন ভিন্ন আয়তন আবদ্ধ করে নলগুলিকে বিভিন্ন উষ্ণতায় উত্তপ্ত করে চাপ মাপা হয়। এক একটি উষ্ণতায় চাপের বিপরীতে আয়তন স্থাপন করে যে লেখগুলি পাওয়া যায় তার বিশ্লেষণ দ্বারা সন্ধি উষ্ণতা ও চাপ নির্ণয় করা যায়। যে উষ্ণতার ঊর্ধ্বে আয়তনের সংগে চাপের পরিবর্তন শুরু হয় সেই উষ্ণতাই সন্ধি উষ্ণতা এবং সন্ধি উষ্ণতার চাপই হল সন্ধি চাপ, এই পদ্ধতি ব্যবহার করেন কেলেটেট ও কোলার্দ্যু (Cailletet and Colardeau, 1888)।

সন্ধি উষ্ণতা নির্ণয়ের একটি বিশিষ্ট পদ্ধতির প্রবর্তন করেন বণ্ড ও উইলিয়াম্‌স্ (P. A. Bond, D. A. Williams, 1931)। পরীক্ষণীয় তরলে অর্ধপূর্ণ একটি শক্ত নলকে একটি ছুরির ফলার উপর অনুভূমিকভাবে স্থাপন করা হয়। নলের নিচের দিকে লাগানো একটি তারের একপ্রান্ত নলের উপর খাড়াভাবে রক্ষিত একটি তুলাদণ্ডের একটি বাহুর সংগে আটকে দেওয়া হয়। নলটিকে উত্তপ্ত বায়ু দ্বারা উত্তপ্ত করে প্রথমে অভ্যন্তরস্থ তরলকে সম্পূর্ণ বাষ্পীভূত করার পর তুলাদণ্ডকে ঠিকমত স্থাপন করা হয়। এরপর নলটিকে

ক্রমশ ঠাণ্ডা করা হয়। উষ্ণতা কমতে কমতে যখন সন্ধি উষ্ণতায় উপনীত হয় তখনই তরল গঠিত হয় এবং সেই তরল গড়িয়ে নলটির একপ্রান্তে সরে যায় এবং সাম্যাবস্থা বিনষ্ট হয়। সংগে সংগে তুলাদণ্ডে টান লাগে এবং তুলাদণ্ডটি একদিকে কাত হয়ে যায়। এইভাবে সন্ধি উষ্ণতা নির্ণয় করা হয়।

ঋজুরেখ ব্যাসের সূত্র এবং সন্ধি আয়তন নির্ণয় (Law of rectilinear diameter and determination of critical volume) : একই উষ্ণতায় মাপা কোন তরলের এবং তার সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্বদ্বয়ের গড় উষ্ণতার একটি সরলরৈখিক অপেক্ষক। এই সূত্রকে বলা হয় **ঋজুরেখ ব্যাসের সূত্র**। এই সূত্রটি আবিষ্কার করেন কেলেটেট এবং ম্যাথিয়াস (L. Cailletet, E. Mathias, 1886) এবং পরীক্ষা দ্বারা এই সূত্রের সত্যতা প্রথম নিরূপণ করেন ইয়ং (S. Young, 1900)। তরল ও তার সম্পৃক্ত বাষ্পের ঘনত্বের গড়কে **অর্থোচাপীয় ঘনত্ব** (orthobaric density) বলা হয়। t° উষ্ণতায় এই ঘনত্ব ρ_t হলে কেলেটেট ও ম্যাথিয়াসের সূত্র অনুসারে পাওয়া যাবে,

$$\rho_t = \rho_0 + \alpha t \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (172)$$

ρ_0 এবং α নির্দিষ্ট তরলের ক্ষেত্রে ধ্রুবক। উষ্ণতার বিপরীতে ρ_t স্থাপন করে

চিত্র 1·21. উষ্ণতা-অর্থোচাপীয় ঘনত্ব লেখ

একটি সরলরেখা পাওয়া যায়। এই সরলরেখার নতি থেকে α এবং ρ_t-অক্ষে এর ছেদক থেকে ρ_0 নির্ণয় করা যায়। দেখা যায় যে উষ্ণতা বৃদ্ধি পেতে থাকলে তরল ও বাষ্পের ঘনত্বের মধ্যে পার্থক্য হ্রাস পেতে থাকে এবং যেহেতু সন্ধি উষ্ণতার ঊর্ধ্বে তরলের অস্তিত্ব সম্ভব নয়, সেইজন্য সন্ধি উষ্ণতায় শেষ অর্থোচাপীয় ঘনত্ব পাওয়া যাবে। এই উষ্ণতায় তরল ও বাষ্পের ঘনত্ব

একই হবে। উষ্ণতা-ঘনত্ব লেখে তরল ও বাষ্পদশার ঘনত্বসমূহকে উষ্ণতার বিপরীতে স্থাপন করে একটি অধিবৃত্তাকার লেখ পাওয়া যায়। কেলেটেট ও ম্যাথিয়াসের সূত্রানুসারে প্রাপ্ত উষ্ণতা-ঘনত্ব সরলরেখা এই অধিবৃত্তকে প্রায় শীর্ষবিন্দুতে ছেদ করে। এই বিন্দুর ঘনত্বই সন্ধি ঘনত্ব। আণবিক ওজনকে সন্ধি ঘনত্ব দ্বারা ভাগ করে সন্ধি আয়তন পাওয়া যায়।

অর্থোচাপীয় ঘনত্ব নির্ণয়ের পদ্ধতি নিম্নরূপ। একটি অংশাঙ্কিত নলে জ্ঞাত পরিমাণ (m) তরল আবদ্ধ করে উত্তপ্ত করা হয় এবং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নলের অংশাঙ্কন থেকে তরল ও গ্যাসের আয়তন v_L ও v_V মেপে নেওয়া হয়। যদি ρ_L এবং ρ_V যথাক্রমে তরল ও গ্যাসের ঘনত্ব হয়, তাহলে

$$m = \rho_L v_L + \rho_V v_V \quad \cdots \quad (173)$$

ঐ নলে পুনরায় পরীক্ষা করার সময় একই তরলের ভিন্ন ওজন নেওয়া হয় এবং ঐ একই উষ্ণতায় v_L ও v_V নির্ণয় করা হয়। তাহলে (173) নং সমীকরণের অনুরূপ একটি সমীকরণ পাওয়া যাবে। এবং এই দুটি সমীকরণের

তালিকা 1·7. সন্ধি ধ্রুবকসমূহ

পদার্থ	উষ্ণতা	চাপ	ঘনত্ব
হিলিয়াম	52°K	2·26 বায়ুমণ্ডল	0·066 গ্রাম ঘ.সে.$^{-1}$
হাইড্রোজেন	33·2	12·8	0·031
নাইট্রোজেন	126·0	33·5	0·311
কার্বন মনোক্সাইড	134·4	34·6	0·311
আর্গন	150·7	48·0	0 510
অক্সিজেন	154·3	49·7	0·430
মিথেন	190·2	45·6	0·162
কার্বন ডাই অক্সাইড	304·2	72·9	0·460
নাইট্রাস অক্সাইড	309·6	71·9	0·454
হাইড্রোজেন ক্লোরাইড	324·5	81·6	0·406
হাইড্রোজেন সালফাইড	373·5	89·0	0·268
অ্যামোনিয়া	405·5	111·5	0·236
ক্লোরিন	417·1	76·1	0·573
সালফার ডাই অক্সাইড	430·3	77·6	0·513

সমাধানের দ্বারা ρ_L এবং ρ_V জানা যাবে। ρ_L এবং ρ_V-এর গড়ই হল অর্ধোচাপীয় ঘনত্ব।

আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির কারণ (Causes of deviations from ideal behaviour)**:** প্রকৃত গ্যাস যে গ্যাস-সূত্রগুলি মেনে চলে না তার দ্বারা প্রমাণ হয় যে গ্যাসের সূত্রসমূহ সম্পূর্ণ সঠিক নয়। এই সূত্রগুলি গতিবাদ থেকে নিরূপণ করা যায় বলে বোঝা যায় যে গ্যাসের গতিবাদও সম্পূর্ণ সঠিক নয়। বস্তুত গতিবাদের কয়েকটি ধারার সঠিকতা সম্পর্কে সহজেই সন্দেহ করা যায়। যেমন অণুগুলি সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক কিনা, তারা সম্পূর্ণভাবে পারস্পরিক আকর্ষণবর্জিত কিনা অথবা তাদের নিজস্ব আয়তন খুবই অল্প কিনা প্রভৃতি বিষয়ে সহজেই সন্দেহ জাগে। যত ক্ষুদ্রই হোক না কেন দুটি জাগতিক কণার মধ্যে সর্বদাই একটি আকর্ষণ বল কাজ করবে। পরন্তু চাপ যখন বেশি হয়, অর্থাৎ আয়তন যখন কম হয়, তখন অণু-ঘনত্ব বেশি হওয়ায় অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক দূরত্ব কম হয়, ফলে তাদের মধ্যে আকর্ষণও বৃদ্ধি পায়।

অণুসমূহের নিজস্ব আয়তন যে খুবই কম হয় সেবিষয়ে সন্দেহ নেই। কিন্তু যত কমই হোক তাদের একটা নির্দিষ্ট আয়তন থাকবেই। কম চাপে যখন আয়তন খুব বেশি হয়, তখন সেই আয়তনের তুলনায় অণুগুলির নিজস্ব আয়তন উপেক্ষা করা গেলেও উচ্চচাপে, অর্থাৎ কম আয়তনে তুচ্ছ করা সঙ্গত নাও হতে পারে।

একটি অণুর নিজস্ব ব্যাসার্ধ r হলে, অণুটি $2r$ $(=\sigma)$ ব্যাসার্ধবিশিষ্ট গোলকপরিমাণ স্থানকে নিজের প্রভাবে রাখে, অর্থাৎ এই আয়তনের মধ্যে অপর কোন অণুর প্রবেশ নিষিদ্ধ হয়। সুতরাং একটি অণুর কার্যকরী আয়তন বা প্রভাবাধীন গোলকের আয়তন (β) হবে,

$$\beta = \tfrac{4}{3}\pi\sigma^3 = \tfrac{4}{3}\pi(2r)^3$$

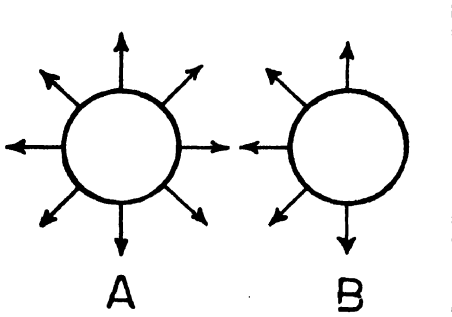
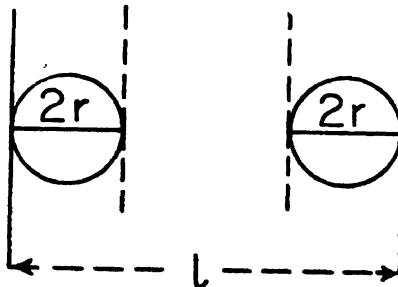
$$= 8 \times \tfrac{4}{3}\pi r^3 = 8b_1 \qquad \cdots \qquad (174)$$

b_1 হল একটি অণুর নিজস্ব প্রকৃত আয়তন। σ প্রকৃতপক্ষে অণুসমূহের সংঘর্ষ ব্যাস।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ (The van der Waals' equation)**:** ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ (J. D. van der Waals, 1873) প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা যায় এমন একটি সমীকরণ নির্ণয়ের জন্য

আদর্শ গ্যাসের সমীকরণে দুটি সংশোধনী প্রয়োগ করেন। তাঁর মতে গ্যাসের প্রকৃত চাপ (P) আদর্শ চাপ অপেক্ষা সবসময়েই কম হবে। সুতরাং আদর্শ গ্যাস সমীকরণে P-এর পরিবর্তে $P+p$ ব্যবহার করা সঙ্গত হবে। চাপ সংশোধনী p-কে বলা হয় গ্যাসের **অন্তর্মুখী চাপ** (inward pressure) বা **সংসক্তি চাপ** (cohesive pressure)। অপর সংশোধনী হল আয়তনের ক্ষেত্রে। তিনি পাত্রের সম্পূর্ণ আয়তন থেকে অণুগুলির নিজস্ব আয়তনের জন্য একটি সংশোধনী b বাদ দেন। এই b অণুগুলির দ্বারা অধিকৃত আয়তনের একটি পরিমাপ। সুতরাং এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়ালসের সমীকরণ দাঁড়াবে,

$$(P+p)(V-b)=RT \qquad \cdots \qquad (175)$$

প্রকৃত চাপ কম হওয়ার কারণ ঃ অণুসমূহ কঠিন গোলক হওয়ায়, অর্থাৎ অণুসমূহ জাগতিক বস্তুদ্বারা গঠিত গোলক হওয়ায়, তাদের মধ্যে

চিত্র 1·22

চিত্র 1·23

একটি আন্তরাণবিক আকর্ষণ কাজ করবে। দুটি অণুর মধ্যে ক্রিয়াশীল এই বল অণুদ্বয়ের দূরত্বের কোন নির্দিষ্ট ঘাতের ব্যস্তানুপাতিক হবে। ফলে দুটি অণুর মধ্যে দূরত্ব যত কম হবে, তাদের মধ্যে আকর্ষণও তত বেশি হবে। গ্যাস যে পাত্রে আবদ্ধ থাকে, সেই পাত্রের মধ্যস্থলে একটি অণু প্রতিসমভাবে অপর অণুসমূহের দ্বারা সবদিক থেকে আকৃষ্ট হওয়ায় (চিত্র 1·22—A অবস্থান) অণুটির উপর মোটের উপর কোন আকর্ষণ বলই কাজ করবে না। ফলে অণুটির বেগ বা ভরবেগের কোন পরিবর্তন হবে না। যতক্ষণ পর্যন্ত অণুটি অপর অণুসমূহের দ্বারা পরিবৃত থাকবে ততক্ষণই এরূপ হবে। কিন্তু অণুটি যখন দেয়ালের কাছে পৌঁছায় (চিত্র 1·22—B অবস্থান) তখন অণুটির সম্মুখে (অণু এবং দেয়ালের মধ্যবর্তী অঞ্চলে) অপর কোন অণু না থাকায় কেবলমাত্র পশ্চাৎদিকে অসম বলদ্বারা আকৃষ্ট হবে। ফলে অণুটির বেগ বা ভরবেগ কমে যাবে। ভরবেগ কমে যাওয়ার অর্থই হল চাপের হ্রাস। সুতরাং আন্তরাণবিক আকর্ষণের জন্য প্রকৃত চাপ P আদর্শ তাত্ত্বিক চাপ অপেক্ষা কম হবে। সংশোধনী P আন্তরাণবিক আকর্ষণের একটি পরিমাপ হবে।

চাপ সংশোধন : যখন দুটি অণুর মধ্যে সংঘর্ষ ঘটে, তখন অণুদ্বয়ের বেগের পরিবর্তন ঘটে। পরস্পরের প্রতি অগ্রসরমান অণুদ্বয়ের বেগ সংঘর্ষ পর্যন্ত ক্রমশ কমতে থাকে এবং তারপর বিকর্ষণ হেতু অণুগুলি পরস্পরের থেকে দূরে সরে যায় এবং এই দূরে যাবার সময়ে ত্বরণ ঘটে। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে প্রত্যেক আণবিক সংঘর্ষের জন্য বেগের মন্দন ও ত্বরণ ঘটার দরুন কিছু সময়ের অপব্যয় হয়। অপব্যয়িত এই সময় আন্তরাণবিক আকর্ষণের এবং ফলত অন্তর্মুখী চাপ p-এর একটি পরিমাপ হবে। প্রতি সংঘর্ষের জন্য নষ্ট সময়ের এই পরিমাণ ধরা যাক t সেকেণ্ড। আন্তরাণবিক আকর্ষণের অনুপস্থিতিতে যদি একটি অণু Z বার দেয়ালের সংগে সংঘর্ষ ঘটায় এবং এই আকর্ষণ থাকার ফলে যদি Z সংখ্যক সংঘর্ষ ঘটাবার পথে x সংখ্যক আণবিক সংঘর্ষ ঘটায়, তাহলে মোট সময় নষ্ট হবে xt সেকেণ্ড। অর্থাৎ আন্তরাণবিক আকর্ষণ থাকলে দেয়ালের সংগে Z সংখ্যক সংঘর্ষ ঘটাবার জন্য সময় প্রয়োজন হবে $(1+xt)$ সেকেণ্ড। সুতরাং এই অবস্থায় প্রতি সেকেণ্ডে দেয়ালের সংগে সংঘর্ষের সংখ্যা হবে $Z/(1+xt)$। দেয়ালের সংগে অণুসমূহের সংঘর্ষের ফলে চাপের উৎপত্তি হয়। সুতরাং চাপ সংঘর্ষ-সংখ্যার সমানুপাতিক হবে। আদর্শ তাত্ত্বিক চাপ (P_o) Z-এর এবং প্রকৃত চাপ (P) $Z/(1+xt)$ -এর সমানুপাতিক হবে। সুতরাং

$$P_o \propto Z$$

এবং $$P \propto \frac{Z}{1+xt}$$

অতএব $$\frac{P_0}{P}=1+xt$$

অর্থাৎ $$P_0=P+Pxt \qquad \cdots \qquad (176)$$

একটি অণু অপর যে সংখ্যক অণুর সংগে সংঘর্ষে লিপ্ত হবে তার সংখ্যা ঐ অণুর বেগ c এবং গ্যাসের ঘনত্ব ρ-এর সমানুপাতিক হবে। অর্থাৎ

$$x=k_1c\rho \quad (k_1=\text{ধ্রুবক})$$

বা $$Pxt=Pk_1c\rho t \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (177)$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসের অণুসংখ্যা অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা N-এর সমান। সুতরাং প্রতি অণুর ভর m এবং গ্রাম আণবিক আয়তন V হলে, সংজ্ঞানুসারে ঘনত্ব (ρ) হবে,

$$\rho=\frac{mN}{V}.$$

অতএব চাপ সংশোধনী p হবে,

$$p=Pxt=Pk_1c\rho t$$

$$=Pk_1c\frac{mN}{V}t \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (178)$$

চাপ সংশোধনী খুব বড় না হওয়ায় (178) নং সমীকরণে P-কে $mNc^2/3V$ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যাবে। সুতরাং

$$p=\frac{1}{3}\frac{mNc^2}{V}\cdot\frac{mN}{V}k_1ct$$

$$=\left\{\tfrac{1}{3}(mN)^2c^3k_1t\right\}\cdot\frac{1}{V^2} \qquad \cdots \qquad (179)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের মতে (179) নং সমীকরণে বন্ধনীর মধ্যে আবদ্ধ রাশিটি ধ্রুবক হবে এবং তিনি এর পরিবর্তে a ব্যবহার করেন। সুতরাং প্রতি গ্রাম অণুর জন্য

$$p=\frac{a}{V^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (180)$$

n গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুসংখ্যা হবে nN। সুতরাং (179) নং সমীকরণে N^2-এর পরিবর্তে n^2N^2 রাশিটি ব্যবহার করতে হবে। সেক্ষেত্রে হবে,

$$p=\frac{n^2a}{V^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (181)$$

$\frac{1}{3}(mN)^2c^3k_1t=a=$ ধ্রুবক ধরায় ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণে কিছুটা ত্রুটি থেকে গেল, কারণ উষ্ণতা বৃদ্ধি পেলে অণুর বেগ c বাড়বেই, সুতরাং a-ও বৃদ্ধি পাবে। অবশ্য পরীক্ষায় দেখা যায় যে উষ্ণতার খুব বেশি পরিবর্তন না ঘটালে a-এর মোটামুটি স্থির মান পাওয়া যায়।

এখন সংশোধিত চাপ (P_0) দাঁড়াল (এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে),

$$P_0=P+p=P+\frac{a}{V^2} \quad \cdots \quad (182)$$

আয়তন সংশোধন ঃ ধরা যাক সমগ্র আয়তন V-কে সম্পূর্ণ ফাঁকা করে নিয়ে N-সংখ্যক অণুকে একের পর এক পৃথক পৃথক ভাবে পাত্রের মধ্যে প্রবিষ্ট করানো হল। প্রথম অণুর আংশিক চাপ p_1, দ্বিতীয় অণুর আংশিক চাপ p_2, তৃতীয় অণুর আংশিক চাপ $p_3, \cdots$ এবং N-তম অণুর আংশিক চাপ p_N মনে করা যাক। একটি অণুর কার্যকরী আয়তন β হলে প্রথম অণুর পক্ষে আয়তন পাওয়া যাবে V, কিন্তু দ্বিতীয় অণুর ক্ষেত্রে এই আয়তন হবে $V-\beta$, কারণ প্রথম অণু পাত্রমধ্যে থাকায় তার দ্বারা β আয়তন অধিকৃত হবে। তৃতীয় অণুর ক্ষেত্রে এই আয়তন হবে $V-2\beta$ এবং একইভাবে N-তম অণুর ক্ষেত্রে এই আয়তন হবে $V-(N-1)\beta$। একটি অণুর ক্ষেত্রে গ্যাসধ্রুবক k হওয়ায়,

$$p_1=\frac{kT}{V},$$

$$p_2=\frac{kT}{V-\beta},$$

$$p_3=\frac{kT}{V-2\beta},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots,$$

এবং $$p_N=\frac{kT}{V-(N-1)\beta}$$ হবে

সমগ্র N সংখ্যক অণুদ্বারা সৃষ্ট চাপ হবে

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots\cdots + p_N$$

$$= \frac{kT}{V} + \frac{kT}{V-\beta} + \frac{kT}{V-2\beta} + \cdots + \frac{kT}{V-(N-1)\beta}$$

$$= \frac{kT}{V}\left[1 + \frac{1}{1-\beta/V} + \frac{1}{1-2\beta/V} + \cdots \right.$$

$$\left. \cdots + \frac{1}{1-(N-1)\beta/V}\right]$$

$$= \frac{kT}{V}\left[1 + \left(1-\frac{\beta}{V}\right)^{-1} + \left(1-\frac{2\beta}{V}\right)^{-1} + \cdots \right.$$

$$\left. \cdots + \left\{1-\frac{(N-1)\beta}{V}\right\}^{-1}\right]$$

β/V খুবই ছোট হওয়ায় বন্ধনীকৃত রাশিসমূহের বিস্তার ঘটিয়ে এবং β/V-এর উচ্চতর ঘাতসম্পন্ন পদগুলিকে তুচ্ছ করে পাওয়া যায়,

$$P = \frac{kT}{V}\left[1 + \left(1+\frac{\beta}{V}\right) + \left(1+\frac{2\beta}{V}\right) + \right.$$

$$\left. + \left\{1+\frac{(N-1)\beta}{V}\right\}\right]$$

$$= \frac{kT}{V}\left[N + \frac{\beta}{V} + \frac{2\beta}{V} + \cdots\cdots + \frac{(N-1)\beta}{V}\right]$$

$$= \frac{NkT}{V} + \frac{kT\beta}{V^2}\,[1 + 2 + \cdots\cdots + (N-1)]$$

$$= \frac{NkT}{V} + \frac{kT\beta N(N-1)}{2V^2}.$$

N খুব বড় হওয়ায় $N-1$-এর পরিবর্তে N ব্যবহার করা যাবে। পরন্তু $Nk = R$ লিখে পাওয়া যায়,

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTN\beta}{2V^2} = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{N\beta}{2V}\right.$$

বা $$PV\left(1+\frac{N\beta}{2V}\right)^{-1}=RT \quad \cdots \quad (183)$$

$\frac{N\beta}{2V} \ll 1$ হওয়ায় (183) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$PV\left(1-\frac{N\beta}{2V}\right)=RT$$

বা $$P\left(V-\frac{N\beta}{2}\right)=RT$$

বা $$P(V-b)=RT \quad \cdots \quad \cdots \quad (184)$$

$$b=\frac{N\beta}{2}=\text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad \cdots \quad (185)$$

আগেই বলা হয়েছে যে কোন অণুর কার্যকরী আয়তন β অণুটির নিজস্ব আয়তনের আটগুণ। সুতরাং

$$b=4Nb_1 \quad \cdots \quad (186)$$

Nb_1 হল অণুগুলির মোট নিজস্ব আয়তন। অতএব আয়তন সংশোধনী b অণুগুলির মোট নিজস্ব আয়তনের চারগুণ।

যদি n গ্রাম অণু গ্যাস নেওয়া হয়, তাহলে মোট অণুসংখ্যা হবে nN এবং আয়তন সংশোধনীর মান হবে $nN\beta/2$, অর্থাৎ nb।

এখন এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য পাওয়া গেল,

সংশোধিত চাপ $=P+\frac{a}{V^2}$ এবং সংশোধিত আয়তন $=V-b$

সুতরাং গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ, এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে, দাঁড়ালো,

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \quad \cdots \quad (187)$$

এই সমীকরণ ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ নামে পরিচিত।

n গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ হবে,

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \quad \cdots \quad (188)$$

a এবং b-কে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের ধ্রুবক বলা হয়। এই ধ্রুবকের মান নির্দিষ্ট গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট, কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হবে।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ উপপাদন—বিকল্প পদ্ধতি

চাপ সংশোধন ঃ যখন গ্যাসের মধ্যে একটি অণু অপর অণুসমূহের দ্বারা পরিবৃত থাকে, তখন সবদিক থেকে অপর অণুসমূহ দ্বারা সমভাবে আকৃষ্ট হওয়ার ফলে অণুটির উপর আন্তরাণবিক আকর্ষণ ক্রিয়াশীল হবে না। কিন্তু সংঘর্ষের জন্য অণুটি যখন দেয়ালের নিকটবর্তী হয়, তখন তার সম্মুখে কোন অণু না থাকায় পশ্চাৎবর্তী অণুসমূহের দ্বারা আকৃষ্ট হয়। ফলে ভরবেগের, অর্থাৎ চাপের, হ্রাস ঘটে। দেয়ালের সংগে সংঘর্ষ ঘটার সময় পশ্চাৎদিকে যে বল দ্বারা অণুসমূহ আকৃষ্ট হবে তার পরিমাণ নির্ভর করবে আকর্ষণকারী অণুসমূহের সংখ্যার উপর, অর্থাৎ এই বল গ্যাসের ঘনত্ব ρ-এর সমানুপাতিক হবে। আবার এই চাপহ্রাস প্রতি সেকেণ্ডে দেয়ালের প্রতি একক পৃষ্ঠের সংগে সংঘর্ষরত অণুসংখ্যার সংগে, অর্থাৎ গ্যাসের ঘনত্বের সংগে সমানুপাতিক হবে। সুতরাং চাপহ্রাস p মোট ρ^2-এর সংগে সমানুপাতিক হবে। ঘনত্ব ρ আয়তন V-এর ব্যস্তানুপাতিক হওয়ায় পাওয়া যাবে,

$$p \propto \frac{1}{V^2}$$

বা $p = \frac{a}{V^2}$, $a =$ প্রতি গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য ধ্রুবক।

আয়তন সংশোধন ঃ একটি অণুর ব্যাসার্ধ r হলে সেই অণু $2r$ ব্যাসার্ধ পর্যন্ত স্থানকে অপর কোন অণুর চলাফেরার পক্ষে নিষিদ্ধ করে, অর্থাৎ এই $2r$-এর মধ্যে অপর কোন অণুর কেন্দ্র পতিত হলে সংঘর্ষ ঘটবে। সুতরাং একটি অণুর দ্বারা নিষিদ্ধ অঞ্চলের আয়তন β হবে,

$$\beta = \tfrac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8b_1$$

$b_1 =$ অণুর নিজস্ব প্রকৃত আয়তন $= \tfrac{4}{3}\pi r^3$। এক গ্রাম অণু গ্যাসের মোট অণুসংখ্যা N। সুতরাং মোট নিষিদ্ধ অঞ্চল হবে $N\beta$ বা $8Nb_1$। যেহেতু প্রতি সংঘর্ষে দুটি অণু অংশগ্রহণ করে, অতএব মোট নিষিদ্ধ অঞ্চল হবে $N\beta/2$ বা $4Nb_1$। সুতরাং প্রতি গ্রাম অণুর জন্য আয়তন সংশোধনী b হবে,

$b = 4Nb_1 =$ অণুগুলির মোট নিজস্ব আয়তনের 4 গুণ।

সুতরাং মুক্ত গ্রাম আণবিক আয়তন $= V - b$।

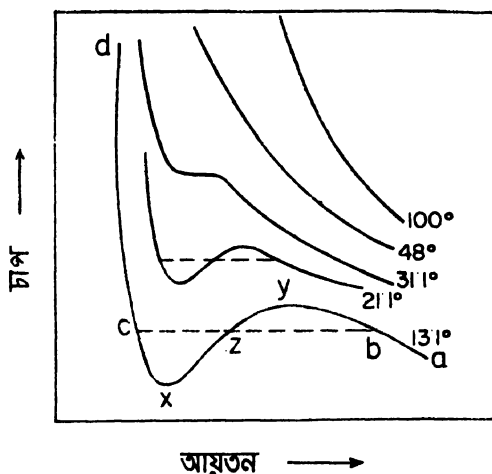
V হল এক গ্রাম অণু গ্যাস সম্বলিত পাত্রের আয়তন।

অতএব এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ হল,

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad \cdots \qquad (189)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত সমতাপীয় লেখসমূহ (Isothermals obtained from van der Waals' equation) : ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণকে নিচের মত লেখা যায়,

$$V^3-\left(b+\frac{RT}{P}\right)V^2+\frac{a}{P}V-\frac{ab}{P}=0 \qquad (190)$$

এই সমীকরণ V-এর সম্পর্কে ঘনকীয় হওয়ায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ P-এর প্রত্যেক মানের জন্য V-এর তিনটি মান পাওয়া যাবে। এই তিনটি মানই

চিত্র 1·24. ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ অনুসারে প্রাপ্ত সমতাপীয় চাপ-আয়তন লেখসমূহ

প্রকৃত হতে পারে, অথবা যে কোন একটি মান প্রকৃত এবং অপর দুটি মান কল্পিত (imaginary) হতে পারে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এই সমীকরণ অনুসারে কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের ক্ষেত্রে যে P-V লেখচিত্র পাওয়া যায় তা (1·24) নং চিত্রে দেখান হল। সংগে ভগ্ন রেখাদ্বারা এণ্ড্রুজের পরীক্ষালব্ধ লেখসমূহ দেখানো হল। এই লেখসমূহ পর্যবেক্ষণ করে দেখা যাচ্ছে যে

অধিক উষ্ণতায়, যেমন 100° বা 48° উষ্ণতায়, ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত লেখসমূহ পরীক্ষালব্ধ লেখের অনুরূপ। সুতরাং অধিক উষ্ণতায় এই সমীকরণ ব্যবহার করে ভালো ফল পাওয়া যাবে। প্রকৃতপক্ষে সন্ধি উষ্ণতার ঊর্ধ্বে যে কোন উষ্ণতায় ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে। কিন্তু সন্ধি উষ্ণতার নিচে পরীক্ষালব্ধ লেখ ও ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত লেখের মধ্যে কিছু অমিল দেখা যায়। এই অমিল সবচেয়ে বেশি হয় লেখের 'তরলীভবন অঞ্চলে'। কম উষ্ণতায় দুটি লেখের মধ্যে মিল পাওয়া যায় ab এবং cd অর্থাৎ 'তরল' ও 'গ্যাসীয়' অংশে। কিন্তু $byzxc$ অংশে পরীক্ষালব্ধ ও তাত্ত্বিক লেখের মধ্যে কোন মিল নেই। by অংশ অতিশীতলীকৃত গ্যাস এবং cx অংশ অতি উত্তপ্ত তরল নির্দেশক। বিশেষ শর্ত প্রয়োগে পরীক্ষাদ্বারা লেখের এই দুটি অংশ অনেক ক্ষেত্রে পাওয়া গেলেও xzy অংশ কখনই পরীক্ষাদ্বারা পাওয়া যায় না। এই অংশে চাপবৃদ্ধির ফলে আয়তন বৃদ্ধি পায়, যা বাস্তব অবস্থায় অসম্ভব। এটি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণের একটি ত্রুটি।

V-এর তিনটি প্রকৃত মূল পাওয়া যায় x থেকে y পর্যন্ত বিভিন্ন চাপে। অন্য অংশে V-এর একটিমাত্র প্রকৃত মূল পাওয়া যায়। তাত্ত্বিক লেখেও পরীক্ষালব্ধ লেখের ন্যায় একটি সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যায়, তবে লেখচিত্রে তাদের অবস্থান এক নয়। পরীক্ষালব্ধ লেখের ন্যায় এই সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দু সন্ধি উষ্ণতায় একত্র মিলিত হয়।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ ও অ্যামাগাটের লেখচিত্র ঃ ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সংশোধনী a এবং b-এর মান গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে খুব বেশি নয়। কম উষ্ণতায় চাপ যদি কম হয়, অর্থাৎ আয়তন বেশি হয়, তাহলে V-এর তুলনায় b খুবই ছোট হবে এবং সেক্ষেত্রে লেখা যাবে,

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)V=RT$$

বা $$PV=RT-\frac{a}{V} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (191)$$

দেখা যাচ্ছে যে এই অবস্থায় PV-এর মান RT অপেক্ষা কম হবে, অর্থাৎ গ্যাস বেশি সংনম্য হবে। অ্যামাগাটের লেখচিত্র থেকেও এই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায়। কিন্তু চাপ P যদি বেশি হয়, তাহলে আয়তন V খুব বড়

হবে না। সেক্ষেত্রে P বেশি হওয়ায় a/V^2-কে তুচ্ছ করা যাবে এবং ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ নিচের মত হবে,

$$P(V-b)=RT$$

বা $$PV=RT+Pb \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (192)$$

এই অবস্থায় PV-এর মান RT অপেক্ষা বেশি হওয়ায় গ্যাসগুলি কম সংনম্য হবে। এই ফল অ্যামাগাট-লব্ধ ফলের অনুরূপ।

উচ্চ উষ্ণতায় V-এর মান বেশি হবে। চাপ P যদি খুব বেশি হয় তাহলে V-এর মান কমে যাবে। সেক্ষেত্রে V-এর তুলনায় b উপেক্ষণীয় হবে না, কিন্তু P-এর তুলনায় a/V^2 উপেক্ষণীয় হবে এবং উপরের ন্যায় দেখানো যায় যে গ্যাসগুলি কম সংনম্য হবে। পরীক্ষালব্ধ ফলও অনুরূপ।

উচ্চ উষ্ণতায় চাপ যদি খুব কম হয় তাহলে আয়তন এত বড় হবে যে a/V^2 এবং b উভয়েই উপেক্ষণীয় হবে। সেক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$PV=RT.$$

সুতরাং উচ্চ উষ্ণতায় এবং খুব কম চাপে আদর্শ গ্যাস ও প্রকৃত গ্যাসের মধ্যে কোন প্রভেদ থাকবে না। অ্যামাগাটের পরীক্ষায়ও এই ফলই পাওয়া যায়। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে অ্যামাগাটের পরীক্ষালব্ধ ফলসমূহকে সঠিকভাবে ব্যাখ্যা করা যায়।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ ও সন্ধি অবস্থা (van der Waals' equation and the critical state)**ঃ** ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত P-V সমতাপীয় লেখের সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন বিন্দুদ্বয় সন্ধি উষ্ণতায় একত্র মিলিত হয়। সেইজন্য সন্ধি বিন্দুটি ইন্‌ফ্লেক্সন (inflexion) বিন্দু। এই বিন্দুর গাণিতিক শর্ত এই যে এই বিন্দুতে $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ এবং $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T$ উভয়েই 0 হবে। ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণকে নিচের মত লেখা যায়,

$$P=\frac{RT}{R-b}-\frac{a}{V^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (193)$$

V-এর সম্পর্কে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (193) নং সমীকরণকে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \cdots \quad (194)$$

এবং $$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad \cdots \quad \cdots \quad (195)$$

সন্ধিবিন্দুর শর্ত প্রয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} - \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

বা $$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \cdots \quad \cdots \quad (196)$$

এবং $$\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

বা $$\frac{RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \quad \cdots \quad \cdots \quad (197)$$

V_c এবং T_c যথাক্রমে সন্ধি আয়তন ও সন্ধি উষ্ণতা। (196) নং সমীকরণকে (197) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{V_c - b}{2} = \frac{V_c}{3}$$

বা $$V_c = 3b \quad \cdots \quad \cdots \quad (198)$$

(196) নং সমীকরণে V_c-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$RT_c = \frac{8a}{27b} \quad \cdots \quad \cdots \quad (199)$$

বা $$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad \cdots \quad \cdots \quad (200)$$

সন্ধিবিন্দুতে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ হবে,

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (201)$$

P_c = সন্ধি চাপ। এই সমীকরণে T_c এবং V_c-এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (202)$$

(198), (199) ও (202) নং সমীকরণসমূহকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{8}{3} = 2{\cdot}67 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (203)$$

RT_c/P_cV_c-কে **সন্ধি গুণাংক** (critical coefficient) বা **ক্যামারলিং-ওনেস্ ধ্রুবক** (Kammerling-Onnes constant) বলা হয়।

(198) নং সমীকরণ অনুসারে $V_c/b = 3$ হওয়া উচিত। কিন্তু দেখা যায় প্রকৃতক্ষেত্রে V_c/b ধ্রুবক নয় এবং এর মান 3 না হয়ে 2-এর কাছাকাছি হয়। কয়েকটি গ্যাসের সন্ধি গুণাংক (1·8) নং তালিকায় লিপিবদ্ধ করা হল।

তালিকা 1·8. সন্ধি গুণাংক বা ক্যামারলিং-ওনেস ধ্রুবক

গ্যাস	RT_c/P_cV_c	গ্যাস	RT_c/P_cV_c
হিলিয়াম	3·084	কার্বন ডাই অক্সাইড	3·49
আর্গন	3·424	ইথেন	3·64
নিয়ন	3·086	ক্লোরোবেনজিন	3·78
হাইড্রোজেন	3·06	জল	4·39
নাইট্রোজেন	3·42	অ্যামোনিয়া	4·12
অক্সিজেন	3·42		

সন্ধি গুণাংকের মান বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে একই হয় না, 2·67 তো নয়ই। বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে এই মান 3·4-এর কাছাকাছি হয়। এর দ্বারা বোঝা যায় যে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ সম্পূর্ণ সঠিক নয়।

বয়েল উষ্ণতা (The Boyle temperature): সংজ্ঞানুসারে বয়েল উষ্ণতায় (T_B) PV-P সমতাপীয় লেখের নিম্নতম বিন্দুটি PV-অক্ষে মিলিত হয়। PV অক্ষে $P=0$। নিম্নতম বিন্দুর শর্ত হবে,

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_T = 0 \qquad \cdots \qquad (204)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ (193)কে V-দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} \quad \cdots \quad (205)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় V-এর সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial V}\right]_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} \quad \cdots \quad (206)$$

যখন $T = T_B =$ বয়েল উষ্ণতা, তখন $[\partial(PV)/\partial V]_T = 0$, অর্থাৎ

$$\frac{RT_B}{V-b} - \frac{RT_BV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} = 0$$

বা $$\frac{RT_B}{V-b}\left[\frac{V}{V-b} - 1\right] = \frac{a}{V^2}$$

বা $$RT_B \cdot \frac{b}{(V-b)^2} = \frac{a}{V^2}$$

বা $$T_B = \frac{a(V-b)^2}{RbV^2} \quad \cdots \quad (207)$$

বয়েল বিন্দুতে $P = 0$ হওয়ায় V হবে খুবই বড়, ফলে $V - b \simeq V$ হবে। (207) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad \cdots \quad (208)$$

(208) ও (200) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{T_B}{T_c} = \frac{27}{8} = 3{\cdot}375 \quad \cdots \quad (209)$$

পরীক্ষালব্ধ ফলে দেখা যায় যে হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে $T_B : T_c$ অনুপাতের মান 3-এর বেশি হলেও অধিকাংশ ক্ষেত্রেই এই মান 2·98-এর কাছাকাছি হয়। কোন ক্ষেত্রেই অবশ্য $T_B : T_c$ অনুপাত ধ্রুবক নয়। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ মাত্রিকভাবে পুরোপুরি সফল নয়।

অনুরূপ অবস্থার সূত্র (The law of corresponding states)ঃ কোন গ্যাসের প্রকৃত চাপ P, প্রকৃত আয়তন V এবং প্রকৃত

উষ্ণতা T-কে যথাক্রমে সন্ধিচাপ, সন্ধি আয়তন এবং সন্ধি উষ্ণতার আকারে নিচের মত প্রকাশ করা যায়।

$$P=\pi P_c \quad \text{বা} \quad \frac{P}{P_c}=\pi$$

$$V=\phi V_c \quad \text{বা} \quad \frac{V}{V_c}=\phi$$

$$T=\theta T_c \quad \text{বা} \quad \frac{T}{T_c}=\theta$$

π, ϕ এবং θ গুণকসমূহ প্রকৃত ও সন্ধি অবস্থায় যথাক্রমে P, V এবং T রাশিগুলির অনুপাত। যেহেতু P_c, V_c এবং T_c ধ্রুবক, কিন্তু P, V এবং T পরিবর্তনীয়, অতএব π, ϕ এবং θ-ও পরিবর্তনীয়। π, ϕ এবং θ-কে কোন গ্যাসের যথাক্রমে **লঘুকৃত চাপ** (reduced pressure), **লঘুকৃত আয়তন** (reduced volume) এবং **লঘুকৃত উষ্ণতা** (reduced temperature) বলা হয়।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণে P, V এবং T-এর উপরোক্ত মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\left(\pi P_c+\frac{a}{\phi^2 V_c^2}\right)(\phi V_c-b)=R\theta T_c \quad \cdots \quad (210)$$

(198), (200) এবং (202) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত V_c, T_c এবং P_c-এর মান (210) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\pi a}{27b^2}+\frac{a}{9\phi^2 b^2}\right)(3\phi b-b)=\frac{8a\theta}{27b}$$

$$\text{বা} \quad \left(\pi+\frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi-1)=8\theta \quad \cdots \quad (211)$$

এই সমীকরণকে **অবস্থার লঘুকৃত সমীকরণ** (reduced equation of state) বলা হয়। লক্ষণীয় যে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে নির্ণীত এই সমীকরণ সম্পূর্ণভাবে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ ধ্রুবক a, b এবং গ্যাস-ধ্রুবক R বর্জিত। এই সমীকরণে π, ϕ এবং θ এই তিনটি পরিবর্তনীয় উপাদানই কেবলমাত্র আছে। π, ϕ এবং θ যেহেতু (211) নং সমীকরণ দ্বারা পরস্পরের সংগে সম্পর্কিত, সুতরাং এদের মধ্যে দুটি উপাদান স্বনির্ভর এবং

তৃতীয়টি বাকী দুটির উপর নির্ভরশীল হবে। সুতরাং দুটি উপাদান নির্দিষ্ট থাকলে তৃতীয়টিও নির্দিষ্ট থাকবে অর্থাৎ **বিভিন্ন গ্যাসের লঘুকৃত চাপ এবং লঘুকৃত উষ্ণতা এক হলে তাদের লঘুকৃত আয়তনও একই হবে।** এই বিবৃতিকে **অনুরূপ অবস্থার সূত্র** (law of corresponding states) বলা হয়, কারণ এরূপ অবস্থাকে অনুরূপ অবস্থা বলা হয়।

অবস্থার লঘুকৃত সমীকরণ প্রয়োগ করে একই π এবং একই θ-মানে বিভিন্ন পদার্থের (সমসত্ত্ব তরল বা গ্যাসীয় অবস্থায়) ϕ-এর যে মান পাওয়া যায় তা থেকে দেখা যায় যে এক্ষেত্রেও ভ্যান ডার ওয়ালসের সমীকরণ সম্পূর্ণ সঠিক নয়। ϕ-এর মান মোটামুটিভাবে ধ্রুবক হয়। (1·9) নং তালিকায় ϕ-মান দেওয়া হল।

তালিকা 1·9. অনুরূপ অবস্থার সূত্র

পদার্থ	ϕ-তরল	ϕ-বাষ্প
বেনজিন	0·4065	28·3
n-পেন্টেন	0·4061	28·4
n-অক্টেন	0·4006	29·3
ডাই ইথাইল ইথার	0·4030	28·3
মিথাইল ফর্মেট	0·4001	29·3
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	0·4078	27·5
স্ট্যানিক ক্লোরাইড	0·4031	27·2
ফ্লুরোবেনজিন	0·4067	28·4
$\pi=0·08846$	$\theta=0·73$-$0·75$	

ভ্যান ডার ওয়ালসের ধ্রুবক *a* এবং *b*-এর মান নির্ণয় (Determination of the values of van der Waals' constants *a* and *b*) : পরীক্ষাদ্বারা বিভিন্ন উপায়ে ভ্যান ডার ওয়ালসের ধ্রুবক a এবং b-এর মান নির্ণয় করা যায়। এর মধ্যে কয়েকটি নিচে বর্ণনা করা হল।

(i) **সন্ধি ধ্রুবকের মান থেকে :** পূর্বে দেখানো হয়েছে যে [(199), (200) ও (202) নং সমীকরণ]

$$RT_c = \frac{8a}{27b},\ T_c = \frac{8a}{27Rb} \text{ এবং } P_c = \frac{a}{27b^2} \text{ ।}$$

এই সমীকরণগুলি থেকে পাওয়া যায়,

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \cdots \quad \cdots \quad (212)$$

$$\text{এবং } a = 27b^2P_c = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad \cdots \quad \cdots \quad (213)$$

কোন গ্যাসের সন্ধি উষ্ণতা T_c এবং সন্ধি চাপ P_c পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণয় করা যায়। সুতরাং (212) ও (213) নং সমীকরণের সাহায্যে a এবং b-এর মান জানা যাবে। a এবং b-এর মান নির্ণয়ের জন্য এই পদ্ধতিটি অধিক ব্যবহৃত হয়।

(ii) **উষ্ণতার সংগে চাপের পরিবর্তনের হার থেকে :** নির্দিষ্ট আয়তনে কোন গ্যাসের উষ্ণতার সংগে একক চাপের বৃদ্ধির হার যদি α' হয়, তাহলে

$$\alpha' = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ বা } P\alpha' = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad (214)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণকে নিচের মত লিখে এবং উষ্ণতার সম্পর্কে নির্দিষ্ট আয়তনে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\text{বা} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \cdots \quad \cdots \quad (215)$$

$$\therefore \quad P\alpha' = \frac{R}{V-b} = \frac{1}{T}\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \quad \cdots \quad (216)$$

$$\text{বা} \quad TP\alpha' = P + \frac{a}{V^2}$$

$$\text{বা} \quad \frac{a}{V^2} = TP\alpha' - P = TP\left(\alpha' - \frac{1}{T}\right) \quad \cdots \quad (217)$$

বা $$a = TPV^2 \left(\alpha' - \frac{1}{T}\right) \quad \cdots \quad \cdots \quad (218)$$

(216) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$V - b = \frac{R}{P\alpha'}$$

বা $$b = V - \frac{R}{P\alpha'} \quad \cdots \quad \cdots \quad (219)$$

কোন গ্যাসীয় মণ্ডলের P, V, T এবং α' পরিমাপযোগ্য হওয়ায় (218) ও (219) নং সমীকরণ অনুসারে a এবং b-এর মান হিসাব করা যায়।

(iii) কোন গ্যাসের সংনম্যতা গুণাংকের গাণিতিক সংজ্ঞা হল,

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad \cdots \quad (220)$$

$$\therefore \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V \text{ বা } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta V} \quad \cdots \quad (221)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণকে [(193) নং সমীকরণ] V-এর সম্পর্কে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad \cdots \quad (222)$$

(221) ও (222) নং সমীকরণকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3} = \frac{1}{\beta V} \quad \cdots \quad (223)$$

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ এবং (223) নং সমীকরণের সমাধান দ্বারা a এবং b নির্ণয় করা যায়। অবশ্য সেক্ষেত্রে P, V, T এবং β-এর মান পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করতে হবে।

বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে দেখা যায় যে a এবং b-এর মান উষ্ণতা ও আয়তনের পরিবর্তনের সংগে পরিবর্তিত হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে a এবং b-এর মান হ্রাস পায়। এটি ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণের আর একটি ত্রুটি।

a এবং b-এর একক :

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)\text{-এর একক হল চাপের একক।}$$

বা $\frac{n^2a}{V^2}$-এর একক হবে চাপের একক।

অতএব a-এর একক হবে চাপ × আয়তন^2 একক/গ্রাম অণু^{2}

অর্থাৎ বায়ুমণ্ডল-লিটার^2 গ্রাম অণু$^{-2}$ একক।

$(V-nb)$-এর একক = আয়তনের একক

বা nb-এর একক = আয়তনের একক = লিটার একক।

অতএব b-এর একক = লিটার গ্রাম অণু$^{-1}$।

(1·10) নং তালিকায় কয়েকটি গ্যাসের a এবং b-এর মান প্রদত্ত হল।

তালিকা 1·10. ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের ধ্রুবক a এবং b

গ্যাস	a বায়ুমণ্ডল লিটার^2 গ্রাম অণু$^{-2}$	b লিটার গ্রাম অণু$^{-1}$
হাইড্রোজেন	0·245	$2·67\times10^{-2}$
হিলিয়াম	0·034	2·36
নাইট্রোজেন	1·38	3·94
অক্সিজেন	1·32	3·12
কার্বন ডাই অক্সাইড	3·60	4·28
হাইড্রোজেন ক্লোরাইড	3·8	4·1
অ্যামোনিয়া	4·0	3·6
ইথিলিন	4·4	5·6
ক্লোরিন	5·5	4·9
মিথেন	2·25	4·3
সালফার ডাই অক্সাইড	6·7	5·6

উদাহরণ (i) : $50°C$ উষ্ণতায় 110 গ্রাম কার্বন ডাই অক্সাইডের আয়তন 5 লিটার হলে তার চাপ কত হবে, (i) যদি কার্বন ডাই অক্সাইড

আদর্শ গ্যাস হয় ; (ii) যদি কার্বন ডাই অক্সাইড ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ সমীকরণ মেনে চলে এবং a ও b-এর মান হয় যথাক্রমে 3·59 বায়ুমণ্ডল লিটার^2 প্রতি গ্রাম অণু^{2} ও 0·0427 লিটার প্রতি গ্রাম অণু।

[কলিকাতা (সাম্মানিক), 1959—অনূদিত]

কার্বন ডাই অক্সাইডের আণবিক ওজন = 44। সুতরাং গ্রাম অণুসংখ্যা $n = 110/44 = 2·5$; আয়তন $V = 5$ লিটার ; উষ্ণতা $T = 273 + 50 = 323°A$. (i) কার্বন ডাই অক্সাইড যদি আদর্শ গ্যাস হয়, তাহলে চাপ P পাওয়া যাবে $P = nRT/V$ সমীকরণ অনুসারে। R-এর মান 0·082 লিটার বায়ুমণ্ডল ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$ ধরলে,

$$P = \frac{2·5 \times 0·082 \times 323}{5} = 13·24 \text{ বায়ুমণ্ডল।}$$

(ii) কার্বন ডাই অক্সাইড যখন ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ মেনে চলে তখন

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

বা $$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$= \frac{2·5 \times 0·082 \times 323}{5 - 2·5 \times 0·0427} - \frac{2·5^2 \times 3·59}{5^2}$$

$$= 13·54 - 0·7975 = 12·74 \text{ বায়ুমণ্ডল।}$$

উদাহরণ (ii) : ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ মেনে চলে এমন একটি গ্যাসের সন্ধি উষ্ণতা ও সন্ধি চাপ যথাক্রমে 31°C এবং 72·8 বায়ুমণ্ডল হলে ঐ গ্যাসের a এবং b-এর মান নির্ণয় কর। $R = 0·08206$ লিটার বায়ুমণ্ডল ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$। (বোম্বাই, 1955—অনূদিত)

(212) ও (213) নং সমীকরণ থেকে

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{এবং} \quad a = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

R, T_c এবং P_c-এর প্রদত্ত মান ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$b = \frac{0·08206 \times (273 + 31)}{8 \times 72·8} = 0·04284 \text{ লি./গ্রাম অণু}$$

এবং $a=\frac{27\times0{\cdot}08206^2\times304^2}{64\times72{\cdot}8}$

$=3{\cdot}607$ বায়ুমণ্ডল লিটার^2 গ্রাম অণু$^{-2}$ ।

ডাইটিরিসি সমীকরণ (The Dieterici equation) : 1899 খ্রীষ্টাব্দে ডাইটিরিসি (C. Dieterici) গ্যাসীয় অবস্থার একটি সংশোধিত সমীকরণ উপস্থাপিত করেন। ভ্যান ডার ওয়ালসের ন্যায় তিনিও আন্তরাণবিক আকর্ষণ এবং অণুসমূহের নিজস্ব আয়তন সম্পর্কিত বিষয়ে সংশোধনী প্রস্তাব করেন। ভ্যান ডার ওয়ালসের মতে গ্যাসের মধ্যে এবং দেয়ালের কাছে গ্যাসের ঘনত্ব একই হয়। কিন্তু গ্যাসের মধ্য থেকে একটি অণুকে দেয়ালের কাছে নিয়ে আসতে হলে কিছু কাজ করতে হবে, ফলে দেয়ালের সমীপবর্তী অণু এবং গ্যাসের মধ্যস্থিত অণুর মধ্যে স্থিতীয় শক্তির কিছু পার্থক্য থাকবে। দেয়ালের সমীপবর্তী অণুর স্থিতীয় শক্তি কিছুটা বেশি হবে। সুতরাং সনাতন বণ্টন নীতি (classical distribution law) অনুযায়ী গ্যাসের মধ্যে এবং দেয়ালের কাছে একক আয়তনে অণুসমূহের সংখ্যা একই হবে না। যদি দেয়ালের সমীপবর্তী অণুসমূহের অতিরিক্ত স্থিতীয় শক্তি প্রতি গ্রাম অণুর জন্য ΔE এবং গ্যাসের মধ্যে ও দেয়ালের কাছে একক আয়তনে অণুসংখ্যা যথাক্রমে n এবং n_0 হয়, তাহলে (111) নং সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যায়,

$$\frac{n}{n_0}=e^{-\Delta E/RT} \qquad \cdots \qquad (224)$$

চাপ আণবিক ঘনত্বের সমানুপাতিক হওয়ায় (224) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে

$$\frac{P}{P_0}=e^{-A/RT} \qquad \cdots \qquad (225)$$

P পরীক্ষালব্ধ এবং P_0 গ্যাস-মধ্যবর্তী অণুসমূহের চাপ, অর্থাৎ আদর্শ তাত্ত্বিক চাপ, কেননা গ্যাসের মধ্যে কোন অণুর উপর ক্রিয়াশীল আন্তরাণবিক আকর্ষণ পরস্পর পরস্পরকে বাতিল করে দেয়। ΔE-কে সুবিধার্থে A দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা হল।

ভ্যান ডার ওয়ালসের ন্যায় একইভাবে আয়তন সংশোধনী b নির্ণয় করার পর এক গ্রাম অণুর জন্য গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ দাঁড়াবে,

$$P_0(V-b)=RT$$

$$\text{বা} \quad P_o = \frac{RT}{V-b} \qquad \cdots \qquad (226)$$

(225) ও (226) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$P = \frac{RT}{V-b} \cdot e^{-A/RT} \qquad \cdots \qquad (227)$$

তাত্ত্বিক উপায়ে নির্ণীত এই সমীকরণ গ্যাসের ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য না হওয়ায় এবং ধ্রুবক A চাপের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় ডাইটিরিসি (227) নং সমীকরণে আরও একটি সংশোধনী প্রয়োগ করেন এবং তার ফলে পাওয়া যায়,

$$P = \frac{RT}{V-b} \cdot e^{-\alpha/RTV} \qquad \cdots \qquad (228)$$

α একটি ধ্রুবক, ডাইটিরিসি ধ্রুবক নামে পরিচিত। (228) নং সমীকরণই গ্যাসীয় অবস্থার জন্য **ডাইটিরিসি সমীকরণ**।

কম চাপে আয়তন যখন খুব বেশি হয় তখন $e^{-\alpha/RTV}$-কে প্রসারিত করে পাওয়া যাবে,

$$e^{-\alpha/RTV} = 1 - \frac{\alpha}{RTV} \qquad \cdots \qquad (229)$$

$$\text{অতএব} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha}{V(V-b)} \qquad \cdots \qquad (230)$$

যেহেতু এই অবস্থায় V খুব বড় হয়, অতএব $V(V-b) \approx V^2$। সুতরাং

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha}{V^2} \qquad \cdots \qquad (231)$$

এই সমীকরণ ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণের অনুরূপ। অতএব দেখা যাচ্ছে যে কম চাপে ডাইটিরিসি সমীকরণ ও ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণে কোন প্রভেদ থাকে না।

ডাইটিরিসি সমীকরণের প্রযোজ্যতা : ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণের ন্যায় ডাইটিরিসি সমীকরণও গ্যাসের ক্ষেত্রে মোটামুটি প্রযোজ্য। ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণের ন্যায় ডাইটিরিসি সমীকরণের ক্ষেত্রেও সন্ধি ধ্রুবকসমূহ, সন্ধি গুণাংক (RT_c/P_cV_c), বয়েল উষ্ণতা ও লঘুকৃত সমীকরণ নির্ণয় করে একথা পরিষ্কার বোঝা যায়।

সন্ধি ধ্রুবক ও ডাইটিরিসি ধ্রুবক : স্থির উষ্ণতায় আয়তনের সম্পর্কে ডাইটিরিসি সমীকরণকে [(228) নং] ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}\cdot e^{-\alpha/RTV}+\frac{RT}{V-b}\cdot\frac{\alpha}{RTV^2}\cdot e^{-\alpha/RTV}$$

$$=-\frac{P}{V-b}+\frac{P\alpha}{RTV^2}=P\left[-\frac{1}{V-b}+\frac{\alpha}{RTV^2}\right] \quad \cdots \quad (232)$$

(232) নং সমীকরণকে পুনরায় একই ভাবে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=\frac{P}{(V-b^2)}-\frac{1}{V-b}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T-\frac{2P\alpha}{RTV^3}+\frac{\alpha}{RTV^2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$=P\left[\frac{1}{(V-b)^2}-\frac{2\alpha}{RTV^3}\right]+\left[\frac{\alpha}{RTV^2}-\frac{1}{V-b}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad \cdots \quad (233)$$

সন্ধি অবস্থায় $(\partial P/\partial V)_T$ এবং $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ উভয়েই শূন্যের সমান হবে। সুতরাং (232) ও (233) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\frac{\quad}{V_c-b}-\frac{\alpha}{RT_cV_c} \quad (234)$$

এবং $$\frac{1}{(V_c-b)^2}=\frac{2\alpha}{RT_cV_c^3} \quad \cdots \quad (235)$$

(234) নং সমীকরণকে (235) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যাবে,

$$V_c-b=\frac{V_c}{2}$$

বা $$V_c=2b \quad \cdots \quad (236)$$

(234) নং সমীকরণে V_c-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যাবে,

$$RT_c=\frac{\alpha}{4b} \quad \cdots \quad (237)$$

বা $$T_c=\frac{\alpha}{4Rb} \quad \cdots \quad (238)$$

সন্ধি অবস্থায় ডাইটিরিসি সমীকরণ হবে,

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} \cdot e^{-a/RT_cV_c}$$

$$= \frac{a}{4b^2} e^{-2} \qquad \cdots \qquad (239)$$

সুতরাং সন্ধি গুণাংক হবে,

$$\frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{a}{4b} \cdot \frac{1}{2b} \cdot \frac{4b^2e^2}{a} = \frac{1}{2}e^2 = 3{\cdot}695 \qquad \cdots \qquad (240)$$

বয়েল উষ্ণতা T_B **:** ডাইটিরিসি সমীকরণকে V দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$PV = \frac{RTV}{V-b} e^{-a/RTV} \qquad \cdots \qquad (241)$$

স্থির উষ্ণতায় (241) নং সমীকরণকে চাপের সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T = \left[\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2}\right)e^{-a/RTV} + \frac{RTV}{V-b} \cdot \frac{a}{RTV^2} \cdot e^{-a/RTV}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad \cdots \qquad (242)$$

বয়েল উষ্ণতায়, অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় PV-P লেখের নিম্নতম বিন্দু যখন PV-অক্ষের উপর পতিত হয় তখন $[\partial(PV)/\partial P]_T = 0$ হবে। কিন্তু $(\partial V/\partial P)_T$ কখনই 0 হবে না। সুতরাং (242) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\frac{RT_B}{V-b} - \frac{RT_BV}{(V-b)^2} + \frac{RT_B}{V-b} \cdot \frac{a}{RT_BV} = 0$$

বা $$\frac{RT_B}{V-b}\left[1 - \frac{V}{V-b} + \frac{a}{RT_BV}\right] = 0$$

বা $$\frac{a}{RT_BV} = \frac{V}{V-b} - 1, \quad \text{কেননা } \frac{RT_B}{V-b} \neq 0$$

বা $$\frac{a}{RT_BV} = \frac{b}{V-b} \qquad \cdots \qquad (243)$$

বয়েল উষ্ণতায় P খুব কম, অর্থাৎ V খুব বেশি হয়। ফলে $V-b \simeq V$. সুতরাং

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad \cdots \quad (244)$$

(238) ও (244) নং সমীকরণকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{T_B}{T_c} = 4{\cdot}0 \quad \cdots \quad (245)$$

লঘুকৃত সমীকরণ : ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ থেকে লঘুকৃত সমীকরণ নির্ণয়ের পদ্ধতির অনুরূপ পদ্ধতি অবলম্বন করে এক্ষেত্রে পাওয়া যায়,

$$\pi P_c = \frac{R\theta T_c}{\phi V_c - b} \, e^{-a/R\theta T_c \phi V_c} \quad \cdots \quad (246)$$

আগের মতই $\pi = P/P_c$, $\phi = V/V_c$ এবং $\theta = T/T_c$। (236), (238) ও (239) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত V_c, T_c এবং P_c-এর মান (246) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\pi e^{-2} = \frac{\theta}{2\phi - 1} \cdot e^{-\frac{2}{\theta\phi}}$$

বা $$\pi(2\phi - 1) = \theta . e^{2 - \frac{2}{\theta\phi}} \quad \cdots \quad (247)$$

এই সমীকরণই ডাইটিরিসি সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত অবস্থার লঘুকৃত সমীকরণ।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের লঘুকৃত সমীকরণের ন্যায় এই লঘুকৃত সমীকরণ থেকেও অনুরূপ অবস্থার সূত্র পাওয়া যায়। সুতরাং ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণের ন্যায় ডাইটিরিসি সমীকরণও গ্যাসের ক্ষেত্রে সম্পূর্ণভাবে প্রযোজ্য হবে না। ডাইটিরিসি সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত V_c এবং RT_c/P_cV_c-এর মান পরীক্ষালব্ধ মান যথাক্রমে $2b$ এবং 3.4-এর খুবই কাছাকাছি হলেও T_B/T_c-এর মান পরীক্ষালব্ধ মান 2·98-এর চেয়ে অনেক বেশি।

গ্যাসীয় অবস্থার অন্যান্য সমীকরণসমূহ : ক্লসিয়াস সমীকরণ (The Clausius eqaution) : ক্লসিয়াস (R. Clausius) গ্যাসীয় অবস্থার যে সমীকরণ প্রস্তাব করেন তা হল,

$$\left[P + \frac{a}{T(V+C)^2}\right](V-b) = RT \quad \cdots \quad (248)$$

C একটি ধ্রুবক। ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণের a/V^2-এর পরিবর্তে এখানে $a/T(V+C)^2$ ব্যবহার করার কারণ এই যে ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের ধ্রুবক a এবং b-এর মধ্যে একটিকে যদি উষ্ণতা-নির্ভর মনে না করা হয়, তাহলে অপরটি অবশ্যই উষ্ণতা-নির্ভর হবে। a-কে উষ্ণতার অপেক্ষক ধরে নিয়ে তিনি এ ধরনের সংশোধনী প্রয়োগ করেন। কিন্তু এই সমীকরণে চারটি অবাধ ধ্রুবক (a, b, C এবং R) থাকায় গাণিতিক দিক থেকে সমীকরণটি বড়ই জটিল প্রকৃতির হয়ে পড়ে। এজন্য এই সমীকরণকে খুব বেশি কাজে লাগানো হয়নি।

বার্থেলোট সমীকরণ (The Berthelot equation): বারথেলোট (D. Berthelot, 1899) যে সমীকরণ প্রস্তাব করেন তার কোন তাত্ত্বিক ভিত্তি নেই। তিনি সংসক্তি চাপের মান a/V^2-এর পরিবর্তে a/TV^2 ধরেন। ফলে এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য তাঁর সমীকরণ দাঁড়ায় নিচের মত।

$$\left(P+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT \quad \cdots \quad (249)$$

পরীক্ষালব্ধ ফলের ভিত্তিতে বারথেলোট তাঁর সমীকরণের পরিবর্তন করেন। তাঁর মতে আয়তন সংশোধনী বা নিষিদ্ধ আয়তন b-এর মান হবে পরম শূন্য উষ্ণতায় তরলের আয়তনের সমান। কেলেটেট-ম্যাথিয়াস লেখ-সমূহের সাহায্যে তিনি $0°A$ উষ্ণতায় এই মান নির্ণয় করেন এবং দেখান যে সন্ধি আয়তন V_c এই আয়তনের চারগুণ। সুতরাং তাঁর মতে

$$b=\frac{V_c}{4} \quad \cdots \quad \cdots \quad (250)$$

পরীক্ষালব্ধ P_c, V_c ও T_c মানের সাহায্যে a এবং R-কে প্রতিস্থাপিত করা যায়। তাঁর মতে

$$a=\frac{16}{3}P_c V_c^2 T_c \quad \cdots \quad (251)$$

এবং
$$R=\frac{32}{9}\frac{P_c V_c}{T_c} \quad \cdots \quad \cdots \quad (252)$$

বারথেলোট সমীকরণ (249) নং-কে নিচের মত লেখা যায়,

$$PV=RT+Pb-\frac{a}{TV}+\frac{ab}{TV^2} \quad \cdots \quad (253)$$

ab/TV^2 খুবই ছোট হওয়ায় একে উপেক্ষা করা হয় এবং a/TV পদে V-এর পরিবর্তে RT/P ব্যবহার করলে (253) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$PV = RT + Pb - \frac{aP}{RT} \quad \cdots \quad (254)$$

$$= RT\left[1 + \frac{Pb}{RT} - \frac{aP}{R^2T^2}\right]$$

$$= RT\left[1 + \frac{P}{T}\left(\frac{b}{R} - \frac{a}{R^2T^2}\right)\right] \cdots \quad (255)$$

(250), (252) ও (251) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত b, a এবং R-এর মান (255) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$PV = RT\left[1 \quad \frac{P}{T}\left\{\frac{V_c}{4} \cdot \frac{9T_c}{32P_cV_c} \quad 16P_cV_c^2T_c^2 \right.\right.$$

$$\left.\left. \times\left(\frac{9}{32}\right)^2 \frac{T_c^2}{P_c^2V_c^2} \times \frac{1}{T^2}\right\}\right]$$

$$= RT\left[1 + \frac{9}{128} \cdot \frac{P}{P_c} \cdot \frac{T_c}{T}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)\right] \cdots \quad (256)$$

এই সমীকরণই বারথেলোট সমীকরণ। কম উষ্ণতায় এই সমীকরণ ব্যবহার করে খুবই ভালো ফল পাওয়া যায়। সীমিত চাপ স্তরে এই সমীকরণ প্রযোজ্য।

বয়েল উষ্ণতা T_B : বারথেলোট সমীকরণকে স্থির উষ্ণতায় চাপের সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T = \frac{9}{128}\frac{RT_c}{P_c}\left(1 - \frac{6T_c^2}{T^2}\right) \quad \cdots \quad (257)$$

বয়েল উষ্ণতায় $[\partial(PV)/\partial P]_T = 0$,

অতএব $$1 - \frac{6T_c^2}{T_B^2} = 0$$

বা $$T_B = \sqrt{6} = 2{\cdot}45 \quad (258)$$

দেখা যাচ্ছে যে পরীক্ষালব্ধ T_B/T_c-মান 2·98-এর চেয়ে এই মান বেশ কম।

লঘুকৃত সমীকরণ : $P=\pi P_c$, $V=\phi V_c$ এবং $T=\theta T_c$ বসালে (256) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\pi\phi P_cV_c=R\theta T_c\left[1+\frac{9}{128}\,\frac{\pi}{\theta}\left(1-\frac{6}{\theta^2}\right)\right]$$

$$=\frac{32}{9}\,\frac{P_cV_c}{T_c}\cdot T_c\,\theta\left[1+\frac{9}{128}\,\frac{\pi}{\theta}\left(1-\frac{6}{\theta^2}\right)\right]$$

বা
$$\pi\phi=\frac{32}{9}\,\theta+\frac{\pi}{4\theta}\left(1-\frac{6}{\theta^2}\right)\qquad\cdots\qquad(259)$$

এই সমীকরণই বারথেলোট সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত অবস্থার লঘুকৃত সমীকরণ। আগের মতই এই সমীকরণ থেকেও অনুরূপ অবস্থার সূত্র পাওয়া যায়।

সন্ধি ধ্রুবকসমূহ : (249) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{TV^2}\qquad\cdots\qquad(260)$$

স্থির উষ্ণতায় V-এর সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{TV^3}\qquad\cdots\qquad(261)$$

এবং
$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=\frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{TV^4}\qquad\cdots\qquad(262)$$

যেহেতু সন্ধি অবস্থায় $(\partial P/\partial V)_T$ এবং $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ উভয়েই শূন্য হয়, অতএব (261) ও (262) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2}=\frac{2a}{T_cV_c}\qquad(263)$$

এবং
$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^3}=\frac{3a}{T_cV_c^4}\qquad\cdots\qquad(264)$$

(263) নং সমীকরণকে (264) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যায়,

$$V_c-b=\frac{2V_c}{3}$$

বা
$$V_c=3b\qquad\cdots\qquad\cdots\qquad(265)$$

(263) নং সমীকরণে V_c-এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$RT_c^2=\frac{8a}{27b}\qquad\cdots\qquad\cdots\qquad(266)$$

সন্ধি অবস্থায় মূল সমীকরণ হবে,

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{T_c V_c^2}$$

বা $$\frac{P_c}{RT_c} = \frac{1}{V_c - b} - \frac{a}{RT_c^2 V_c^2}$$

বা $$\frac{P_c}{RT_c} = \frac{1}{2b} - \frac{a \times 27b}{8a \times 9b^2}$$

$$= \frac{1}{2b} - \frac{3}{8b}$$

$$= \frac{1}{8b} \quad \cdots \quad \cdots \quad (267)$$

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8b}{3b} = \frac{8}{3} = 2{\cdot}67 \quad \cdots \quad \cdots \quad (268)$$

সুতরাং RT_c/P_cV_c-এর মান ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ ও বারথেলোট-সমীকরণের ক্ষেত্রে একই হয়।

গ্যাসীয় অবস্থার সাধারণ সমীকরণঃ প্রকৃত গ্যাসের আচরণ ব্যাখ্যা করার জন্য আরও অনেকগুলি সমীকরণ প্রস্তাবিত হয়েছে। এখানে ওনেস্ ((H. K. Onnes, 1901) প্রস্তাবিত সাধারণ সমীকরণের উল্লেখ করা হল।

$$PV = RT\left[1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \cdots\cdots\right] \quad \cdots \quad (269)$$

$B(T)$, $C(T)$ প্রভৃতি কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক এবং এগুলিকে যথাক্রমে দ্বিতীয়, তৃতীয় প্রভৃতি **ভিরিয়াল সহগ** (virial coefficients) বলা হয়। এই সমীকরণ ব্যবহার করে ভালো ফল পাওয়া যায়।

গ্যাসের ঘনত্ব ও আণবিক ওজন

(Gas Densities and Molecular Weights)

গ্যাসের ঘনত্ব (Gas density)**ঃ** গ্যাসের ঘনত্ব বলতে একক আয়তনে গ্যাসের ভর বোঝায়। কিন্তু গ্যাসের আয়তন চাপ ও উষ্ণতার

উপর নির্ভরশীল হওয়ায় নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় কোন গ্যাসের ঘনত্ব নির্ণয় করতে হয়।

আণবিক ওজন নির্ণয়ের জন্য অক্সিজেনের সম্পর্কে গ্যাস-ঘনত্ব ব্যবহার করা হয়। অক্সিজেনের ঘনত্ব একই চাপে ও উষ্ণতায় 16·00 ধরা হয়।

প্রমাণ ঘনত্ব (Normal density) : এক **প্রমাণ লিটার** গ্যাসের ভরকে ঐ গ্যাসের **প্রমাণ ঘনত্ব** বলা হয়। প্রমাণ লিটার হল $0°C$ উষ্ণতায় 45° অক্ষাংশে সমুদ্রপৃষ্ঠে 76 সে.মি. পারদ চাপে এক লিটার আয়তনের সমান।

সীমান্ত ঘনত্ব (Limiting density) : কোন গ্যাসের প্রমাণ ঘনত্ব নির্ণয় করার জন্য প্রথমে যে কোন উষ্ণতায় ও চাপে ঘনত্ব নির্ণয় করা হয় এবং পরে গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণের সাহায্যে ঐ ঘনত্বকে সংশোধিত করে প্রমাণ ঘনত্ব হিসাব করা হয়। কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাসের সূত্রসমূহ প্রযোজ্য না হওয়ায় আদর্শ গ্যাসের সমীকরণের সাহায্যে এই সংশোধন করা উচিত নয়। প্রকৃত গ্যাসের আচরণের সংগে সমতা রক্ষা করে সংশোধন করলে যে ঘনত্ব পাওয়া যায় তাকে বলা হয় **সীমান্ত ঘনত্ব** (limiting density)।

যে অবস্থায় অ্যাভোগ্যাড্রো সূত্র প্রযোজ্য হবে সে অবস্থায় প্রমাণ উষ্ণতা ও চাপে এক গ্রাম অণু গ্যাসের সঠিক আয়তন হবে 22·414 লিটার। সুতরাং প্রমাণ ঘনত্ব ρ হবে,

$$\rho = \frac{M}{22 \cdot 414} \quad \cdots \quad (270)$$

M = গ্যাসের আণবিক ওজন। সংজ্ঞানুসারে ρ হবে সীমান্ত ঘনত্ব ρ_0-এর সমান। অতএব

$$\rho_0 = \frac{M}{22 \cdot 414} \quad \cdots \quad (271)$$

(271) নং সমীকরণ অনুসারে নির্ণীত আণবিক ওজন সঠিক হয় এবং সঠিক কাজের জন্য এই আণবিক ওজন ব্যবহার করা হয়ে থাকে।

আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির জন্য সংশোধন (Correction for deviation from ideal behaviour) : বয়েলের সূত্র কেবলমাত্র অত্যল্প চাপে গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়ায় অত্যল্প চাপে নির্ণীত

ঘনত্বই গ্যাসের সঠিক ঘনত্ব হবে। এই ঘনত্বই সীমাস্থ ঘনত্ব। প্রমাণ ঘনত্ব ρ নির্ণয় করার পর তাকে অত্যল্প চাপের $(Lt_{P\to 0})$ ক্ষেত্রে সংশোধিত করে নিলে এই ঘনত্ব পাওয়া যাবে। $0°C$ উষ্ণতায় কোন গ্যাসের g গ্রামের আয়তন যদি $P_1, P_2, P_3 \cdots$ প্রভৃতি চাপে যথাক্রমে $V_1, V_2, V_3 \cdots$ প্রভৃতি হয়, তাহলে তার প্রমাণ ঘনত্ব হবে P_1 চাপে $\frac{g}{P_1V_1}$, P_2 চাপে $\frac{g}{P_2V_2}$, P_3 চাপে $\frac{g}{P_3V_3}$ প্রভৃতি। বয়েলের সূত্র এই অবস্থায় সঠিকভাবে প্রযোজ্য না হওয়ায় বিভিন্ন চাপে প্রমাণ ঘনত্ব একই হবে না। $0°C$ উষ্ণতায় অত্যল্প চাপে (P_0) যদি g গ্রাম গ্যাসের আয়তন V_0 হয়, তাহলে প্রমাণ ঘনত্ব ρ হবে $\frac{g}{P_0V_0}$। ρ-এর এই মান হবে সঠিক এবং এই মান সীমাস্থ ঘনত্ব ρ_0-এর সমান হবে। এখন

$$\text{প্রমাণ ঘনত্ব } \rho = \frac{g}{P_1V_1} \ (P_1 \text{ চাপে})$$

$$\text{এবং সীমাস্থ ঘনত্ব } \rho_0 = \frac{g}{P_0V_0}.$$

$$\text{সুতরাং} \qquad \rho_0 = \rho \times \frac{P_1V_1}{P_0V_0} \qquad (272)$$

অতএব যে কোন চাপে প্রমাণ ঘনত্ব নির্ণয় করে তাকে P_1V_1/P_0V_0 দ্বারা গুণ করে সীমাস্থ ঘনত্ব ρ_0 পাওয়া যাবে। কিন্তু P_0 অত্যল্প চাপ হওয়ায় V_0 হবে খুবই বেশি। এই কারণে প্রত্যক্ষভাবে P_0V_0-এর মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়। পরোক্ষভাবে P_0V_0-এর মান নিম্নবর্ণিত নীতি অনুযায়ী নির্ণয় করা যায়।

কম সংনম্য গ্যাসের ক্ষেত্রে দেখা যায় যে এক বায়ুমণ্ডল চাপের থেকে কম চাপে PV ও P-এর মধ্যে একটি সরলরৈখিক সম্পর্ক বিদ্যমান। সেক্ষেত্রে মোটামুটি কম চাপে বিভিন্ন PV-মানকে P-এর বিপরীতে স্থাপন করে এবং প্রাপ্ত লেখকে PV অক্ষ পর্যন্ত বর্ধিত করে উৎপন্ন ছেদক থেকে P_0V_0-এর মান নির্ণয় করা হয়। এই মান (272) নং সমীকরণে বসিয়ে ρ-এর মান হিসাব করা হয়।

অধিক সংনম্য গ্যাসের ক্ষেত্রে PV-মানের আপেক্ষিক পরিবর্তন $(P_0V_0 - P_1V_1)/P_1V_1$-এর সংগে P সমানুপাতিক হয়। সুতরাং

$$\frac{P_0V_0 - P_1V_1}{P_1V_1} = \lambda P_1 \qquad (273)$$

সমানুপাতিক ধ্রুবক λ-কে বলা হয় **সংনম্যতা গুণাংক** (compressibility coefficient)। (273) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$P_0V_0 = P_1V_1 (1 + \lambda P_1) \qquad \cdots \qquad (274)$$

মোটামুটি কম দুটি পৃথক চাপ P_1 এবং P_2-তে PV মান নির্ণয় করে λ হিসাব করা যায়। পরীক্ষাকালীন চাপ এক বায়ুমণ্ডল হলে,

$$P_0V_0 = P_1V_1(1 + \lambda)$$

বা $$\frac{P_1V_1}{P_0V_0} = \frac{1}{1+\lambda} \qquad \cdots \qquad (275)$$

সুতরাং সীমাস্থ ঘনত্ব ρ_0 এবং প্রমাণ ঘনত্ব ρ-এর মধ্যে সম্পর্ক দাঁড়াবে,

$$\rho_0 = \rho . \frac{1}{1+\lambda} \qquad \cdots \qquad (276)$$

λ জানা থাকায় ρ_0 নির্ণয় করা যাবে এবং তখন (271) নং সমীকরণ অনুসারে গ্যাসের আণবিক ওজন M হিসাব করা যাবে।

ঘনত্ব ও ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ : ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্-এর সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$PV - bP + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

অতিক্ষুদ্র ab/V^2 পদটিকে উপেক্ষা করে এবং a/V পদে V-কে RT/P দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে পাওয়া যায়,

$$PV - bP + \frac{aP}{RT} = RT$$

বা $$PV = RT + bP - \frac{aP}{RT}$$

$$= RT\left[1 + \frac{bP}{RT} - \frac{aP}{R^2T^2}\right]$$

$$=RT\left[1+P\left(\frac{b}{RT}-\frac{a}{R^2T^2}\right)\right]$$

$$=RT[1+AP] \quad \cdots \quad (277)$$

এখানে $A=\frac{b}{RT}-\frac{a}{R^2T^2}=\frac{b}{RT}\left[1-\frac{a}{bRT}\right] \quad \cdots \quad (278)$

সন্ধি ধ্রুবক P_c এবং T_c-এর মান হল,

$$P_c=\frac{a}{27b^2} \text{ এবং } T_c=\frac{8a}{27Rb};$$

সুতরাং $\frac{P_c}{T_c}=\frac{a}{27b^2}\times\frac{27Rb}{8a}=\frac{R}{8b}$,

বা $\quad b=\frac{RT_c}{8P_c} \quad \cdots \quad (279)$

$$a=\frac{27RT_cb}{8}=\frac{27}{8}\cdot\frac{RT_c}{P_c}\times\frac{RT_c}{8P_c}$$

$$=\frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_c^2}{P_c^2} \quad \cdots \quad (280)$$

(278) নং সমীকরণে a এবং b-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$A=\frac{1}{8}\ \frac{T_c}{TP_c}\left[1-\frac{27}{8}\frac{T_c}{T}\right] \quad \cdots \quad (281)$$

$P_0V_0=RT$ হওয়ায় (277) নং সমীকরণকে P_0V_0 দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{P_1V_1}{P_0V_0}=\frac{RT}{RT}(1+AP_1)=1+AP_1 \quad \cdots \quad (282)$$

P এবং V-এর পরিবর্তে এখানে P_1 এবং V_1 লেখা হল। P_1 যদি 1 বায়ুমণ্ডল হয় তাহলে

$$\frac{P_1V_1}{P_0V_0}=1+A \quad \cdots \quad (283)$$

সুতরাং $\quad \rho_0=\rho\cdot\frac{P_1V_1}{P_0V_0}=\rho(1+A) \quad \cdots \quad (284)$

(211) নং সমীকরণ অনুসারে A সহজেই নির্ণেয়। সুতরাং (284) নং সমীকরণ অনুসারে 1 বায়ুমণ্ডল চাপে গ্রাম আণবিক আয়তন V সংখ্যাগত দিক থেকে RT-এর সমান হবে। সুতরাং আণবিক ওজন হবে,

$$M = \rho_0 V = \rho_0 RT$$

$$= \rho RT(1+A) \qquad \cdots \qquad (285)$$

এই সমীকরণ অনুসারে আণবিক ওজন নির্ণয় করা যাবে।

আণবিক ওজন নির্ণয়—বিকল্প পদ্ধতি : আণবিক ওজন নির্ণয়ের জন্য আদর্শ গ্যাসের সূত্রসমূহ ব্যবহার করে আসন্ন মান পাওয়া যায়। মোটামুটি কাজের জন্য এই মান ব্যবহার করা চলে। M আণবিক ওজন-বিশিষ্ট কোন গ্যাসের g গ্রাম নিলে গ্রাম অণু সংখ্যা n হবে g/M। n-এর এই মান আদর্শ গ্যাস সমীকরণ $PV = nRT$-তে বসিয়ে পাওয়া যাবে,

$$PV = \frac{g}{M} RT$$

বা $$M = \frac{gRT}{PV} = \frac{g}{V} \cdot \frac{RT}{P}$$

$$= \frac{\rho}{P} \cdot RT \qquad \cdots \qquad (286)$$

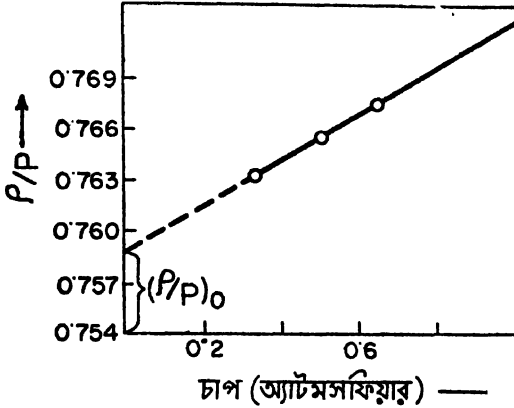
এখানে ρ = গ্যাসের ঘনত্ব $= g/V$.

অত্যল্প চাপে $(P \rightarrow 0)$ ρ/P-এর মান জানতে পারলে সঠিক আণবিক ওজন নির্ণয় করা যাবে, কারণ সেক্ষেত্রে প্রকৃত গ্যাসগুলি $PV = nRT$ সমীকরণ মেনে চলে। অর্থাৎ

$$M = \left(\frac{\rho}{P}\right)_0 RT \qquad \cdots \qquad (287)$$

$(\rho/P)_0$ প্রত্যক্ষভাবে নির্ণয় করা সম্ভব নয়। কিন্তু (ρ/P)-কে P-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় তাকে বর্ধিত করে শূন্যচাপে (অর্থাৎ অত্যল্প চাপে) ρ/P-এর মান নির্ণয় করা যায়। ρ/P-P লেখ অধিকাংশ ক্ষেত্রেই সরলরৈখিক হওয়ায় এরূপ করা সম্ভব হয়। যেসব ক্ষেত্রে ρ/P-P লেখ সরলরৈখিক হয় না সেসব ক্ষেত্রে যত্নসহকারে লেখকে বর্ধিত করে $(\rho/P)_0$ নির্ণয় করা সম্ভব।

এই পদ্ধতিকে আণবিক ওজন নির্ণয়ের **সীমান্ত ঘনত্ব পদ্ধতি** বলা হয়।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যদি দুটি গ্যাসের আণবিক ওজন M_1 এবং M_2 হয় এবং যথাক্রমে P_1 ও P_2 চাপে তাদের ঘনত্ব একই হয়, তাহলে (286) নং সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যায়,

চিত্র 1·25. অ্যামোনিয়া গ্যাসের সীমান্ত ঘনত্ব নির্ণয়

$$M_1 = \frac{\rho}{P_1} RT$$

এবং $$M_2 = \frac{\rho}{P_2} RT$$

অর্থাৎ $$\frac{M_1}{M_2} = \frac{P_2}{P_1} \qquad (288)$$

যদি দ্বিতীয় গ্যাস অক্সিজেন হয় তাহলে $M_2 = 32$। সুতরাং P_1 এবং P_2 নির্ণয় করে M_1 নির্ণয় করা যাবে। কিন্তু M_1-এর নির্ণীত মান সঠিক হবে না, কারণ এক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ ব্যবহার করা হয়েছে। যদি P_1 এবং P_2 খুব কম হয় তাহলে M-এর নির্ণীত মান সঠিক হবে। অর্থাৎ

$$\frac{M_1}{M_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)_0 \qquad (289)$$

$(P_2/P_1)_0$ দ্বারা প্রায় শূন্য চাপের কাছাকাছি P_2/P_1-এর মান বোঝায়। এই পদ্ধতিকে আণবিক ওজন নির্ণয়ের **সীমান্থ চাপ পদ্ধতি** বলা হয়। বিভিন্ন চাপে P_2/P_1 অনুপাত নির্ণয় করে তাকে P_2 বা P_1-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় সেই লেখকে শূন্য চাপ পর্যন্ত বর্ধিত করলে যে ছেদক উৎপন্ন হয়, তাই হল P_2/P_1-এর সীমান্থ মান $(P_2/P_1)_0$।

গ্যাসের ঘনত্ব মাপন (Measurement of gas density): **রেনোর পদ্ধতি** (Regnault's method): রেনোর (H. V. Regnault, 1845) পদ্ধতিতে প্রথমে জ্ঞাত আয়তনবিশিষ্ট একটি পরিষ্কার কাচের গোলককে শূন্যীকৃত করে ওজন করা হয়। জ্ঞাত চাপ ও উষ্ণতায় এই গোলককে গ্যাসভর্তি করে ওজন করা হয়। প্রতিবার ওজন করার সময় তুলাদণ্ডের অপর প্রান্তে একটি সদৃশ গোলক স্থাপন করা হয়। এর ফলে প্লবতাজনিত ও গোলকের উপর জলীয় বাষ্পের ঘনীভবন-জনিত কারণে যে ভুল হয় তার নিরসন করা যায়। এতৎসত্ত্বেও শূন্য গোলক ও গ্যাসভর্তি গোলকের আয়তনের সামান্য প্রভেদের দরুন সামান্য প্লবতা-সংশোধনীর প্রয়োজন হয়। চাপ এক বায়ুমণ্ডলের কাছাকাছি হলে এই সংশোধনী খুবই ছোট হয়, ফলে তখন একে উপেক্ষা করা যায়। প্রথমদিকে যেসব গোলক ব্যবহার করা হত তাদের আয়তন ছিল 10 লিটারের কাছাকাছি। কিন্তু পরবর্তীকালে উন্নত ওজনযন্ত্র আবিষ্কৃত হওয়ায় কম আয়তনের গোলকের ব্যবহার প্রচলিত হয়। রেনোর পদ্ধতিতে গ্যাসের ঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য আধ লিটারের কাছাকাছি আয়তন বিশিষ্ট গোলকও ব্যবহার করা হয়।

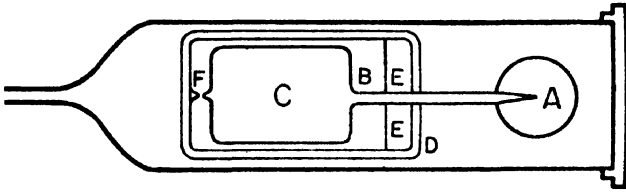
গ্যাসভর্তি গোলকের ভর থেকে শূন্যীকৃত গোলকের ভর বাদ দিয়ে গ্যাসের ভর নির্ণয় করা হয় এবং এই ভরকে গ্যাসের আয়তন দ্বারা ভাগ করে পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় ও চাপে গ্যাসের ঘনত্ব পাওয়া যায়। জলভর্তি গোলকের ওজন থেকে শূন্যীকৃত গোলকের ওজন বাদ দিয়ে জলের যে ওজন পাওয়া যায় তাকে পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় জলের ঘনত্ব দ্বারা ভাগ করে গোলকের আয়তন নির্ণয় করা হয়।

ভল্যুমিটার পদ্ধতি (Volumeter method): এই পদ্ধতিতে মোর্লে (E. W. Morley, 1895) গ্যাসপূর্ণ একটি পাত্রকে ওজন করে নেন। এরপর ঐ পাত্র থেকে পাম্প করে কিছু গ্যাস নির্দিষ্ট উষ্ণতায় রক্ষিত জ্ঞাত আয়তনের গোলকে ভর্তি করে নেন। তিনি গ্যাসপূর্ণ পাত্রের ওজনহ্রাস

থেকে গ্যাসের ওজন নির্ণয় করেন এবং গোলকসংলগ্ন একটি ম্যানোমিটার থেকে গ্যাসের চাপ দেখে নেন।

গুএ (P. A. Guye, 1904) এই পদ্ধতির উন্নতি সাধন করেন। তিনি প্রথমে 0° উষ্ণতায় জ্ঞাত আয়তনের গোলকে গ্যাস ভর্তি করে চাপ মাপেন। এরপর ঐ গ্যাসকে বের করে নিয়ে একটি নলে রক্ষিত কোন বিশোষকের মধ্যে প্রবেশ করান। বিশোষণের পূর্বে এবং পরে নলের ওজন নির্ণয় করে বিশোষিত গ্যাসের ওজন নির্ণয় করেন এবং গোলকের চাপ হ্রাস থেকে গ্যাসের চাপ হিসাব করেন।

গ্যাসের ভরকে গোলকের আয়তন দ্বারা ভাগ করে পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় ও চাপে ঘনত্ব পাওয়া যায়।

প্লবতা অণুতুল পদ্ধতি (Buoyancy microbalance method): হুইট্‌ল-গ্রে এবং র‍্যামজে (R. Whytlaw-Gray, W. Ramsay, 1910) র‍্যাডন গ্যাসের ঘনত্ব নিরূপণের জন্য এই পদ্ধতির প্রবর্তন করেন। এই পদ্ধতিতে অল্প গ্যাস নিয়ে পরীক্ষা করা যায় এবং ঘনত্বের সঠিক মান পাওয়া যায়। এজন্য পরবর্তীকালে এই পদ্ধতি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রটি সম্পূর্ণত স্ফটিকনির্মিত। এই যন্ত্রে প্রায় 8 ঘ. সে. আয়তনবিশিষ্ট একটি প্লবতা-গোলক A-কে

চিত্র 1·26. প্লবতা অণুতুল (হুইট্‌ল-গ্রে)

স্ফটিকদণ্ড B-এর একপ্রান্তে ঝুলিয়ে দেওয়া হয়। B দণ্ডের অপরপ্রান্ত একটি প্লেট C-এর সংগে সংযুক্ত। C এবং A-র পৃষ্ঠ ক্ষেত্রফল এক। তুলাদণ্ডের ফ্রেম D-এর সাথে B টানটান দুটি সূক্ষ্ম স্ফটিকের সুতা (EE) দ্বারা সংযুক্ত থাকে। এই সুতার এদিকে ওদিকে B দুলতে পারে। 2 থেকে 3 সেণ্টিমিটার ব্যাসবিশিষ্ট 8 থেকে 10 সেণ্টিমিটার দীর্ঘ একটি নলের মধ্যে যন্ত্রটিকে স্থাপন করা হয়। যন্ত্রের উষ্ণতা নির্দিষ্ট রাখা যায় এবং

নির্দিষ্ট চাপে কোন গ্যাস দ্বারা যন্ত্রটি পূর্ণ করা যায়। প্রথমে নলটিকে গ্যাসশূন্য করা হয়। তারপর যে গ্যাসের ঘনত্ব মাপা প্রয়োজন সেই গ্যাসকে ধীরে ধীরে যন্ত্রের মধ্যে প্রবেশ করানো হয়। প্লবতা-প্রভাবে A গোলকটি উপরে উঠতে থাকে এবং C প্লেটের প্রান্তে সন্নিবদ্ধ একটি কাঁটা নিচে নামতে থাকে। এই কাঁটাটি যখন ফ্রেমের নির্দিষ্ট F বিন্দুতে পৌঁছায় তখন গ্যাস প্রবিষ্ট করানো বন্ধ করা হয়। এই সময়ে গ্যাসের চাপ দেখে নেওয়া হয়। যন্ত্রটিকে পুনরায় গ্যাসশূন্য করে অপর একটি গ্যাস নিয়ে পুনর্বার একই পরীক্ষা করা হয় এবং চাপ দেখে নেওয়া হয়। যদি দুটি চাপ যথাক্রমে P_1 এবং P_2 হয়, তাহলে এই বিভিন্ন চাপে গ্যাসদুটির ঘনত্ব একই হবে।

বাষ্প-ঘনত্ব নির্ণয়
(Determination of Vapour Density)

উদ্বায়ী তরল বা কঠিনের বাষ্প আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ একেবারেই মেনে চলে না। বিচ্যুতির পরিমাণ এতই বেশি যে এই বাষ্পের ঘনত্ব নির্ণয় করে কখনই ঠিক আণবিক ওজন নির্ণয় করা যায় না। আণবিক ওজনের আসন্ন মান নির্ণয়ের জন্য বাষ্প-ঘনত্ব পদ্ধতি ব্যবহৃত হয়। g গ্রাম বাষ্পের আয়তন V হলে বাষ্প ঘনত্ব ρ হবে,

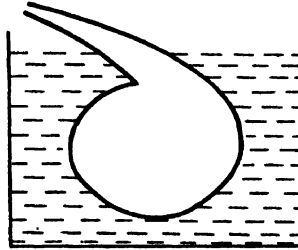
$$\rho = \frac{g}{V}.$$

আণবিক ওজন নির্ণয় মুখ্য উদ্দেশ্য হওয়ায় নিচের সমীকরণটি ব্যবহার করা হয়।

$$M = \frac{gRT}{PV}.$$

বাষ্প ঘনত্ব নির্ণয়ের কয়েকটি পদ্ধতি নিচে বর্ণনা করা হল।

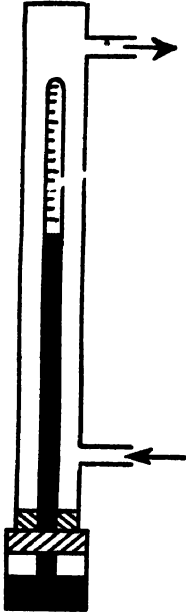
ডুমা পদ্ধতি (Dumas' method): ডুমা (J. B. A. Dumas, 1826) পদ্ধতিতে পরীক্ষার জন্য গৃহীত পদার্থকে পূর্বে ওজন করা একটি কাচের গোলকে নেওয়া হয়। এই গোলকটির আয়তন মোটামুটি 250 ঘন সেণ্টিমিটার। এই গোলকের একদিকে একটি ছোট নির্গম নল থাকে। এই নলকে সীল করে বা স্টপকক দ্বারা বন্ধ করা যায়। গোলকটিকে একটি

নির্দিষ্ট উষ্ণতাগাহে উত্তপ্ত করা হয়। উষ্ণতাগাহের উষ্ণতা পরীক্ষার জন্য গৃহীত পদার্থের স্ফুটনাংকের চেয়ে প্রায় 20° বেশি রাখা হয়। যতক্ষণ না পদার্থটি সম্পূর্ণ বাষ্পীভূত হয়ে গোলকের মধ্যস্থ বায়ুকে সম্পূর্ণ অপসারিত করে ততক্ষণ পর্যন্ত গোলকটিকে উত্তপ্ত করা হয়। এরপর গোলকটির মুখ সীল করে বন্ধ করা হয়। গাহ থেকে বাইরে এনে গোলকটিকে ঠাণ্ডা করে

চিত্র 1·27. বাষ্পঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য ডুমার যন্ত্র

ওজন করা হয়। প্রারম্ভিক স্তরে গোলকের মধ্যে যে বায়ু ছিল তার জন্য সামান্য সংশোধন করে বাষ্পপূর্ণ গোলকের ওজন থেকে বায়ুপূর্ণ গোলকের ওজন বাদ দিয়ে বাষ্পের ওজন হিসাব করা হয়। চাপ ব্যারোমিটারে দেখে নেওয়া হয়। উষ্ণতাগাহের উষ্ণতা থার্মোমিটারের সাহায্যে দেখা হয়। গোলকের আয়তন গোলকের মধ্যে যে পরিমাণ জল ধরে তার ওজন থেকে নির্ণয় করা হয়। এইভাবে সব তথ্যগুলি জ্ঞাত হওয়ায় পদার্থটির আসন্ন আণবিক ওজন সহজেই হিসাব করা যায়।

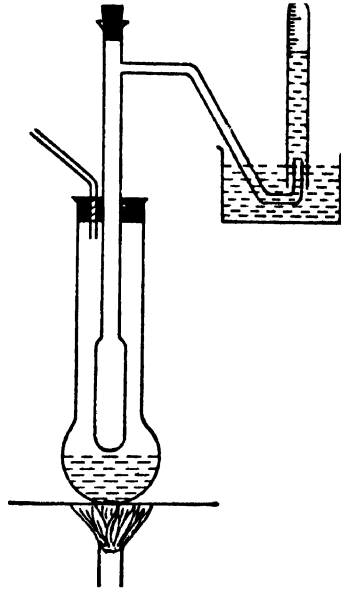
হফম্যান পদ্ধতি (Hofmann's method) ঃ হফম্যান (A. W. Hofmann, 1868) পদ্ধতিতে বাষ্পঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য অতি অল্প পরিমাণ তরলের প্রয়োজন হয়। একটি অতিক্ষুদ্র বোতলে এই তরল নেওয়া হয়। বোতলটিকে হফম্যান বোতল বলা হয়। মূল যন্ত্রটিতে একটি অংশাঙ্কিত ব্যারোমিটার নল ব্যবহার করা হয়। এই নলকে পারদপূর্ণ একটি পাত্রের উপর উল্টাভাবে স্থাপন করা হয়। ফলে নলটি কিছুদূর পর্যন্ত পারদে ভর্তি থাকে। যন্ত্রটি একটি আবরণ দ্বারা আবৃত থাকে। এই আবরণসহ যন্ত্রটিকে একটি ফুটন্ত তরলের বাষ্পের মধ্যে স্থাপন করা হয়, ফলে যন্ত্রটির উষ্ণতা স্থির থাকে। হফম্যান বোতলে সামান্য তরল ওজন করে নেওয়া হয় এবং বোতলটিকে ব্যারোমিটার নলের মধ্যে প্রবিষ্ট করানো হয়। বোতলটি

নলের মধ্যে পারদের মধ্যে উঠে গিয়ে আপনাআপনি খুলে যায়। বোতলের মধ্যস্থিত তরল সংগে সংগে বাষ্পীভূত হয় এবং সেই বাষ্পের চাপের ফলে পারদের তল কিছুটা নেমে যায়। পারদতল যতটা নামে তাই বাষ্পটির চাপ এবং পারদের উপরে নলের পারদবর্জিত আয়তনই বাষ্পের আয়তন। বাষ্পের চাপ, উষ্ণতা, আয়তন এবং ভর সবগুলিই নির্ণীত হওয়ায় বাষ্পঘনত্ব বা আণবিক ওজন সহজেই নির্ণয় করা যাবে।

চিত্র 1·28. বাষ্পঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য হফম্যানের যন্ত্র

হফম্যান পদ্ধতিতে তরলের বাষ্পীভবন ঘটে কম চাপে, ফলত কম উষ্ণতায়। এর ফলে স্ফুটনাংকে যেসব তরল বিয়োজিত হয় তাদের বাষ্পঘনত্ব এই পদ্ধতিতে নির্ণয় করা যাবে। হফম্যান পদ্ধতিতে উষ্ণতা $100^\circ C$-এর অধিক হলে পারদের বাষ্পচাপের জন্য সংশোধনীর প্রয়োজন হয়।

ভিক্টর মায়ার পদ্ধতি (Victor Meyer's method): ভিক্টর মায়ার (1878) পদ্ধতিতে বাষ্পঘনত্ব মাপন সবথেকে সহজ। এজন্য এই পদ্ধতি সর্বাধিক ব্যবহৃত হয়। অবশ্য এই পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মান অপরাপর পদ্ধতিতে প্রাপ্ত মান অপেক্ষা অধিকতর ত্রুটিসম্পন্ন।

ভিক্টর মায়ার যন্ত্রে প্রায় 75 সেণ্টিমিটার দীর্ঘ এবং 1 বর্গ সেণ্টিমিটার প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট একটি নল ব্যবহার করা হয়। নলের নিচের দিকটা মোটা বাল্‌বে পরিণত। নলের উপরদিকে একটি নির্গমনল থাকে। নির্গমনলের নিচে থেকে পুরো যন্ত্রটি একটি তাম্রনির্মিত পাত্রের মধ্যে রাখা হয়। পাত্রটিতে একটি তরল নেওয়া হয়। এই তরলের স্ফুটনাংক পরীক্ষার জন্য গৃহীত তরলের স্ফুটনাংক অপেক্ষা অন্তত 20° বেশি হয়। প্রথমে ভিক্টর মায়ার নলকে পরিষ্কার করে এবং শুকিয়ে নিয়ে তামার পাত্রের মধ্যে স্থাপন করা হয়। ছিপির দ্বারা নলের মুখ বন্ধ করা হয়। তামার পাত্রের তরলে উত্তাপ প্রয়োগ করলে তরলটি বাষ্পীভূত হয় এবং সেই বাষ্প ভিক্টর মায়ার নলকে উত্তপ্ত করে। নলটি উত্তপ্ত হওয়ার ফলে মধ্যস্থ বায়ুর প্রসারণ ঘটে, ফলে কিছু পরিমাণ বায়ু নির্গমনল দিয়ে জলপূর্ণ

দ্রোণীর মধ্য দিয়ে বুদ্বুদের আকারে বেরিয়ে যায়। দ্রোণীর জলে যখন আর বুদ্বুদ বেরোতে দেখা যায় না তখন যন্ত্রটি ঠিক অবস্থা প্রাপ্ত হয়েছে বলে মনে করা হয়। এই সময় নলের ছিপি মুহূর্তের জন্য খুলে পরীক্ষার জন্য গৃহীত তরলে আংশিক পূর্ণ একটি হফম্যান বোতল ভিতরে ঢুকিয়ে দেওয়া হয়। খালি হফম্যান বোতলের ভর এবং আংশিক তরলপূর্ণ হওয়ার পর তার ভর নির্ণয় করে আগে থেকেই গৃহীত তরলের ভর নির্ণয় করা

চিত্র 1·29. বাষ্পঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য ভিক্টর মায়ারের যন্ত্র

থাকে। বোতলটি নলের তলদেশে পতিত হবার ফলে যাতে নলটির কোন ক্ষতি না হয় সেজন্য শুরুতেই নলের মধ্যে কিছুটা গ্লাস-উল বা অ্যাসবেসটস রেখে দেওয়া হয়। এখন বোতলটি নলের মধ্যে প্রবিষ্ট হওয়ার পর নলের উষ্ণতায় বোতলের মধ্যস্থিত তরল বাষ্পীভূত হবে, ফলে বোতলের ছিপি আপনাআপনি খুলে যাবে। তরলের বাষ্প বায়ু অপেক্ষা ভারী হওয়ায় নলের মধ্যে নিচের দিকে থাকবে এবং তার সমআয়তন বায়ুকে নলের উপরের দিক থেকে ঠেলে বের করে দেবে। নির্গম নলের মুখে স্থাপিত একটি জলপূর্ণ গ্যাসমাপক নলে এই বায়ুকে জলের অধোভ্রংশ দ্বারা সংগ্রহ করা হয়।

এই বায়ুর আয়তন তরল থেকে প্রাপ্ত বাষ্পের আয়তনের সমান। আয়তন মাপার সময় লক্ষ্য রাখতে হবে যেন গ্যাসমাপক নলের মধ্যস্থিত জলের তল এবং বাইরে দ্রোণীর জলের তল একই রেখায় থাকে, নাহলে নলের ভিতরে ও বাইরে চাপ এক হবে না। চাপ দেখা হয় ব্যারোমিটারে। দ্রোণীর জলের উষ্ণতা দেখা হয় থার্মোমিটারের সাহায্যে। জলের অধোভ্রংশ দ্বারা অপসারিত বায়ু সংগ্রহ করা হয় বলে ব্যারোমিটারের চাপ থেকে পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের টান বাদ দিতে হবে। পরীক্ষার জন্য গৃহীত তরলের পরিমাণ যত কম হয় ততই ভাল। না হলে যদি এমন হয় যে গৃহীত তরলের বাষ্প সম্পূর্ণ ভিক্টর মায়ার নল পূর্ণ করে বাইরে বেরিয়ে আসে, তবে নির্গম নলের মধ্যে বাষ্প জমে তরলে পরিণত হবে এবং পরিমাপে ভুল হবে।

ব্যারোমিটারে প্রাপ্ত চাপ P, থার্মোমিটারে লক্ষিত উষ্ণতা $t°C$, বাষ্পের বা অপসারিত বায়ুর আয়তন V, $t°C$ উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের টান f এবং গৃহীত তরলের ভর g গ্রাম হলে, আণবিক ওজন M হবে,

$$M=\frac{gR(273+t)}{(P-f)V} \quad \cdots \quad \cdots \quad (290)$$

যদি চাপ P ও জলীয় বাষ্পের টান f মিলিমিটার পারদ এককে এবং V, ঘন সেণ্টিমিটার এককে মাপা হয় এবং R-কে লিটার বায়ুমণ্ডল এককে প্রকাশ করা হয় (R = 0·082), তাহলে

$$M=\frac{0{\cdot}082\times760\times1000(273+t)g}{(P-f)V}$$

$$=\frac{62320(273+t)g}{(P-f)V} \quad \cdots \quad \cdots \quad (291)$$

উদাহরণ ঃ একটি ভিক্টর মায়ার পরীক্ষায় 0·0578 গ্রাম যৌগ বাষ্পে পরিণত হয়ে যে পরিমাণ বায়ু স্থানচ্যুত করে তার আয়তন $15°C$ উষ্ণতায় ও 750 মিলিমিটার বায়ুচাপে জলের উপর সংগ্রহ করলে হয় 35·6 মিলিমিটার। যৌগটির আণবিক ভর নির্ণয় কর। ($R=62360$ মি.লি., মি.মি. পারদ, ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$, $15°C$-এ জলীয় বাষ্পের টান 12·7 মি.মি.।)

দেওয়া আছে, g = বাষ্পের ভর = 0·0578 গ্রাম ;

V = বাষ্পের আয়তন = 35·6 মিলিলিটার ;

T = পরম উষ্ণতা $= 273 + 15 = 288°A$;

P = বায়ুচাপ $= 750$ মি.মি. পারদ ;

$f = 15°C$ উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের টান $= 12.7$ মি.মি. ;

এবং $R = 62360$ মি.লি., মি.মি. প্যারদ, ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$ ।

নির্ণেয় M = আণবিক ওজন ।

ভিক্টর মায়ার পরীক্ষায়,

$$M = \frac{gR(273+t)}{(P-f)V}$$

$$= \frac{0.0578 \times 62360 \times 288}{(750 - 12.7) \times 35.6} = 39.55.$$

অস্বাভাবিক বাষ্পঘনত্ব (Abnormal vapour density) : বাষ্পঘনত্ব নির্ণয়ের দ্বারা আণবিক ওজনের যে মান পাওয়া যায় বহুক্ষেত্রে তা অস্বাভাবিক হতে দেখা যায়। নির্ণীত মান কোন ক্ষেত্রে প্রকৃত আণবিক ওজন অপেক্ষা বেশি হয়, আবার কোনক্ষেত্রে কম হয়। অনুসন্ধানের ফলে জানা গেছে যে প্রধানত দুটি কারণে এরূপ অস্বাভাবিকতা দেখা যায়। প্রথমটি **আণবিক সংগুণন** (molecular association) এবং দ্বিতীয়টি **তাপ-বিয়োজন** (thermal dissociation)।

আণবিক সংগুণন : বাষ্পাবস্থায় সংগুণিত অণুর ঘনত্ব তাত্ত্বিক ঘনত্ব অপেক্ষা বেশি হবে। মোটামুটি কম উষ্ণতায় সংগুণিত অণু হিসেবে বাষ্পাবস্থায় যেসব যৌগ পাওয়া যায় তারা হল, অক্সাইডসমূহ P_4O_{10}, P_4O_6, As_4O_6 ও Sb_4O_6 ; হ্যালাইডসমূহ Al_2Cl_6, Al_2Br_6 ও Fe_2Cl_6 । উষ্ণতা অত্যধিক বাড়িয়ে দিলে অবশ্য এই অণুগুলির সংগুণন নষ্ট হয়ে যায় এবং তারা আবার সরল অণুতে পরিণত হয়। প্রমাণ অবস্থায় হাইড্রোজেন ফ্লুওরাইডের বাষ্পের ঘনত্বের মান থেকে দেখা যায় যে অণুগুলি $(HF)_n$ হিসেবে থাকে। n-এর গড় মান 6, কিন্তু অধিক উষ্ণতায় n-এর মান কমে যায়, অর্থাৎ সেক্ষেত্রে সরলতর অণু গঠিত হয়। স্ফুটনাংকের ঠিক উপরে অ্যাসেটিক অ্যাসিড এবং ফর্মিক অ্যাসিডের বাষ্পে দ্বিগুণিত অণুর অস্তিত্ব বাষ্পঘনত্ব পরিমাপ থেকে প্রমাণ করা যায়। এই অবস্থায় অণুগুলির সংকেত হবে যথাক্রমে $(CH_3COOH)_2$ এবং $(HCOOH)_2$ ।

তাপ বিয়োজন (Thermal dissociation) : এক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ বাষ্পঘনত্ব তাত্ত্বিক বাষ্পঘনত্ব অপেক্ষা কম হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে বাষ্পঘনত্ব কমতে থাকে এবং এই মান ক্রমশ একটি সীমাস্থ মানের নিকটবর্তী হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে বাষ্পীয় অবস্থায় অণুগুলি বিয়োজিত হতে থাকে এবং শেষপর্যন্ত সম্পূর্ণ বিয়োজিত হয়ে পড়ে। এই বিয়োজন ঘটে উভমুখীভাবে। ফলে বাষ্পকে শীতল করলে বিপরীত বিক্রিয়ার দ্বারা অবিয়োজিত অণু গঠিত হয়। যদি একটি A অণু n সংখ্যক B অণুতে বিয়োজিত হয়, তাহলে

$$A \rightleftharpoons nB$$

n সংখ্যক B অণুর সবগুলি একই পদার্থ হতে পারে, আবার বিভিন্ন পদার্থও হতে পারে। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ($t°$) যদি **বিয়োজন অংক** (degree of dissociation) α হয়, তাহলে অবিয়োজিত অণুর সংখ্যা হবে $1-\alpha$ এবং B অণুর সংখ্যা হবে $n\alpha$। অর্থাৎ মণ্ডলে প্রারম্ভিক 1 অণুর পরিবর্তে মোট অণুসংখ্যা দাঁড়াবে $1-\alpha+n\alpha$ বা $1+(n-1)\alpha$। V_0 যদি আণবিক আয়তন হয়, তাহলে মণ্ডলের প্রারম্ভিক আয়তন হবে V_0 এবং বিয়োজনের ফলে আয়তন V_t হবে $[1+(n-1)\alpha]\ V_0$।

$$\frac{V_t}{V_0}=1+(n-1)\alpha \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (292)$$

বিয়োজনের পূর্বে ও পরে আপেক্ষিক ঘনত্ব যদি হয় যথাক্রমে, ρ_0 এবং ρ_t তাহলে (যেহেতু আয়তন ঘনত্বের ব্যস্তানুপাতিক) পাওয়া যাবে

$$\frac{\rho_0}{\rho_t}=1+(n-1)\alpha$$

বা $$\alpha=\frac{\rho_0-\rho_t}{\rho_t(n-1)} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (293)$$

(293) নং সমীকরণের সাহায্যে বিয়োজন অংক α নির্ণয় করা যায়। ρ_t পরীক্ষালব্ধ আপেক্ষিক ঘনত্ব এবং ρ_0 তাত্ত্বিক আপেক্ষিক ঘনত্ব। ρ_0 সাধারণত আণবিক সংকেত থেকেই পাওয়া যায়। হাইড্রোজেনের সম্পর্কে গ্যাসের ঘনত্বকে আপেক্ষিক ঘনত্ব বলা হয়।

বিয়োজন যদি স্থির আয়তনে ঘটানো হয় তাহলে চাপ বাড়বে।

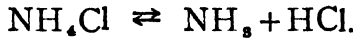
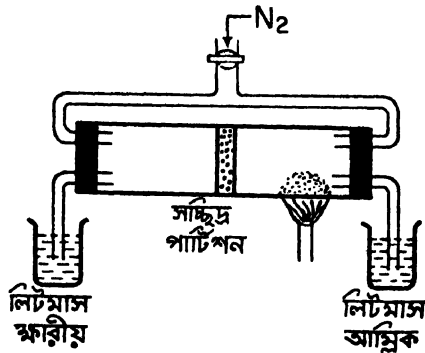
বিয়োজনের পূর্বে ও পরে চাপ যদি যথাক্রমে P_0 এবং P_t হয়, তাহলে, স্থির উষ্ণতায় যেহেতু ঘনত্ব চাপ বৃদ্ধির ব্যস্তানুপাতিক হবে,

$$\text{অতএব} \qquad \frac{P_t}{P_0} = 1 + (n-1)\alpha \tag{294}$$

এই সমীকরণ অনুসারেও বিয়োজন অংক নির্ণয় করা যায়।

বিয়োজন অংক উষ্ণতা এবং চাপ উভয়ের উপরই নির্ভরশীল। সুতরাং বিয়োজন অংক নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে নির্ণয় করতে হবে। যখন চাপের উল্লেখ করা হয় না তখন 1 বায়ুমণ্ডল চাপ বুঝতে হবে।

ডুমা (J. B. A. Dumas, 1836) প্রথম লক্ষ্য করেন যে অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের পরীক্ষালব্ধ বাষ্পঘনত্ব তাত্ত্বিক বাষ্পঘনত্বের অর্ধেক হয়। পরবর্তীকালে বিভিন্ন বৈজ্ঞানিক মনে করেন যে উত্তপ্ত অবস্থায় অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বাষ্প বিয়োজিত হয়, অর্থাৎ

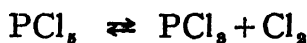
$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl.$$

সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে একটি অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড অণুর বিয়োজনের ফলে দুটি অণু পাওয়া যায়। সম্পূর্ণ বিয়োজিত হলে আয়তন স্বভাবতই দ্বিগুণ হবে, ফলে বাষ্পঘনত্ব অর্ধেক হবে। অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজনের ফলে যে সত্যিই অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইড গ্যাস

চিত্র 1·30. অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের তাপ-বিয়োজন

উৎপন্ন হয় তা পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণ করেন পেবাল (L. Pebal, 1862) এবং থান (K. Than, 1864)। তাঁরা অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড বাষ্পের ব্যাপন ঘটিয়ে দেখান যে ব্যাপনিত গ্যাসের প্রকৃতি ক্ষারকীয় এবং অবশিষ্ট

গ্যাসের প্রকৃতি আম্লিক। উৎপন্ন অ্যামোনিয়ার আণবিক ওজন সবচেয়ে কম হওয়ায় এই গ্যাসই সবচেয়ে বেশি ব্যাপনিত হবে, ফলে ব্যাপনিত গ্যাসের প্রকৃতি হবে ক্ষারকীয়। অবশিষ্ট গ্যাসে আপেক্ষিকভাবে হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের পরিমাণ বেশি হবে, সুতরাং সেই গ্যাস হবে আম্লিক।

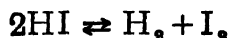
অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজনে একটি অণুর থেকে দুটি অণু পাওয়া যায়। একই প্রকার বিয়োজন ঘটে নাইট্রোজেন টেট্রক্সাইড ও ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইডের ক্ষেত্রে।

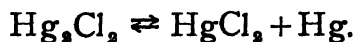
$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

প্রতি ক্ষেত্রেই পাওয়া যাবে,

$$\alpha = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_t} \tag{295}$$

যদি বিয়োজনের ফলে অণুসংখ্যার কোন পরিবর্তন না হয়, তাহলে বাষ্পঘনত্ব অস্বাভাবিক হবে না। কারণ $\rho_0 = \rho_t [1 + (n-1)\alpha]$ হওয়ায় n যদি 1 হয় তাহলে $\rho_0 = \rho_t$ হবে। এরূপ একটি বিয়োজন হল,

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

বহুক্ষেত্রেই তাপ-বিয়োজন পরীক্ষাদ্বারা প্রমাণ করা গেছে। যেমন মারকিউরাস ক্লোরাইডের তাপ-বিয়োজনের ফলে যে মারকিউরিক ক্লোরাইড এবং মার্কারী গঠিত হয় তা পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণ করা যায়।

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + Hg.$$

উদাহরণ (i) : $101°C$ উষ্ণতায় নাইট্রোজেন টেট্রক্সাইডের আপেক্ষিক বাষ্পঘনত্ব 24·2 হলে বিয়োজন অংক কত হবে ?

N_2O_4-এর আণবিক ওজন 92। সুতরাং তাত্ত্বিক আপেক্ষিক ঘনত্ব = 46। অতএব বিয়োজন অংক $\alpha = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_t} = \frac{46 - 24{\cdot}2}{24{\cdot}2} = \frac{21.8}{24{\cdot}2}$ $= 0{\cdot}901.$ অর্থাৎ N_2O_4 90·1% বিয়োজিত।

উদাহরণ (ii) : পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় PCl_5 4·25% বিয়োজিত হলে আপেক্ষিক বাষ্পঘনত্ব কত হবে ?

PCl_5-এর আণবিক ওজন $= 208{\cdot}5$.

তাত্ত্বিক বাষ্পঘনত্ব $= 104{\cdot}25$.

$\alpha =$ বিয়োজন অংক $= 4{\cdot}25\% = 0{\cdot}0425$.

সুতরাং নির্ণেয় বাষ্পঘনত্ব $\rho_t = \dfrac{\rho_0}{1+\alpha} = \dfrac{104{\cdot}25}{1+0{\cdot}0425} = \dfrac{104{\cdot}25}{1{\cdot}0425}$

$= 100$.

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. এক লিটার আয়তনবিশিষ্ট একটি দৃঢ় পাত্রে প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে এক লিটার হিলিয়াম গ্যাস রাখা হল। এরপর উষ্ণতা স্থির রেখে ঐ পাত্রের চাপ কমিয়ে 10^{-5} মি.মি. পারদ করা হল। পরিবর্তিত অবস্থায় এক মিলিলিটার গ্যাসে উপস্থিত অণুসংখ্যা হিসাব কর।

[$3{\cdot}538 \times 10^{11}$]

2. একটি আদর্শ গ্যাসদ্বারা পূর্ণ একটি বন্ধ পাত্রের চাপ কমিয়ে $0°C$ উষ্ণতায় $7{\cdot}6 \times 10^{-3}$ মি.মি. করা হল। পরিবর্তিত চাপে প্রতি মিলিলিটার গ্যাসে উপস্থিত অণুসংখ্যা হিসাব কর। [$2{\cdot}689 \times 10^{14}$]

3. প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে অক্সিজেন অণুসমূহের গড় বর্গবেগের বর্গমূল হিসাব কর। [46130 সে.মি./সে.]

4. প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে আর্গনের গড় বর্গবেগের বর্গমূল হিসাব কর। $A = 39{\cdot}94$; পারদ-ঘনত্ব $= 13{\cdot}6$ গ্রা./ঘ. সে. এবং $g = 981$ সে.মি./সে^{2}.।

[41300 সে.মি./সে.]

5. $27°C$ উষ্ণতায় হিলিয়াম অণুসমূহের গড় বর্গবেগের বর্গমূল হিসাব কর। $27°C$ এবং 1 বায়ুমণ্ডল চাপে এক লিটার হিলিয়ামের মোট গতীয় শক্তিও (ক্যালরিতে) হিসাব কর।

[$1{\cdot}332 \times 10^5$ সে.মি./সে. ; $36{\cdot}387$ ক্যা.]

6. $27°C$ উষ্ণতায় একটি শূন্যীকৃত পাত্রে একটি আদর্শ গ্যাস A-এর 1 গ্রাম প্রবিষ্ট করালে চাপ হয় 1 বায়ুমণ্ডল। এরপর ঐ পাত্রে আর একটি আদর্শ গ্যাস B-এর 2 গ্রাম প্রবিষ্ট করালে মোট চাপ হয় $1{\cdot}5$ বায়ুমণ্ডল। নিম্নোক্ত অনুপাতদ্বয় হিসাব কর : (i) A এবং B-এর আণবিক ওজন এবং (ii) একই উষ্ণতায় A এবং B-এর গড় দ্রুতি। [1 : 4, 2 : 1]

7. প্রতিটি 10 গ্রাম ভরবিশিষ্ট চলমান কতকগুলি কণার 20%-এর বেগ 10 মি./সে., 50%-এর বেগ 30 মি./সে. এবং 30%-এর বেগ 40 মি./সে.। কণাসমূহের গড় বর্গবেগের বর্গমূল এবং তার সাহায্যে গড় গতীয় শক্তি (আর্গে) হিসাব কর।

[30·82 মি./সে. ; $4·75 \times 10^7$ আর্গ]

8. একটি গ্যাস মিশ্রণে ওজনের শতকরা 20 ভাগ হাইড্রোজেন এবং শতকরা 80 ভাগ অক্সিজেন আছে। মিশ্রণটির সমগ্র চাপ 1 বায়ুমণ্ডল। ঐ মিশ্রণে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের আংশিক চাপ হিসাব কর।

[0·8 বায়ুমণ্ডল ; 0·2 বায়ুমণ্ডল]

9. যন্ত্রের একটি অতি ক্ষুদ্র ফাটল দিয়ে এক লিটার অক্সিজেনের ব্যাপনিত হতে এক ঘণ্টা সময় লাগে। একই অবস্থায় এক লিটার ক্লোরিনের ব্যাপনিত হতে কত সময় লাগবে ? [1 ঘ. 29 মি. 20·4 সে.]

10. A এবং B-এর আপেক্ষিক ঘনত্ব যথাক্রমে 1 এবং 1·05. একটি সচ্ছিদ্র পার্টিশনের মধ্য দিয়ে 150 ঘ. সে. A যে সময়ে ব্যাপনিত হয় সেই সময়ে ঐ পার্টিশনের মধ্য দিয়ে B-এর কত আয়তন ব্যাপনিত হবে হিসাব কর। [146·3 ঘ. সে.]

11. একটি ক্ষুদ্র ছিদ্রের মধ্য দিয়ে 135 সেকেণ্ড সময়ে নির্দিষ্ট আয়তন অক্সিজেনের নিঃসরণ ঘটে। একই অবস্থায় একই আয়তন অপর একটি গ্যাসের নিঃসরণের জন্য সময় লাগে 236 সেকেণ্ড। দ্বিতীয় গ্যাসটির আণবিক ওজন হিসাব কর। [97·8]

12. একটি মিশ্রণে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন 2 : 1 আয়তনিক অনুপাতে উপস্থিত আছে। একটি সচ্ছিদ্র পার্টিশনের মধ্য দিয়ে ঐ মিশ্রণের ব্যাপন ঘটানো হল। প্রারম্ভিক স্তরে ব্যাপনিত গ্যাসের সংযুতি কি হবে ?

[$H_2 : O_2 = 8 : 1$]

13. দেখা গেল যে একই উষ্ণতায় ও চাপে 3 আয়তন অক্সিজেন থেকে 2 আয়তন ওজোন পাওয়া যায় এবং একটি ক্ষুদ্র ছিদ্রের মধ্য দিয়ে একই আয়তন হিলিয়াম এবং ওজোনিত অক্সিজেনের একটি নমুনার ব্যাপনিত হতে যথাক্রমে 2·4 মিনিট এবং 7·2 মিনিট সময় লাগে। ওজোনের সঠিক আণবিক ওজন এবং উপরোক্ত নমুনাটিতে শতকরা কতভাগ ওজোন আছে তা হিসাব কর। [48 ; 33·33%]

14. $25°C$ ও 77 সে.মি. চাপে অক্সিজেন গ্যাসের সান্দ্রতা ও ঘনত্ব যথাক্রমে $2{\cdot}01 \times 10^{-4}$ পয়েজ এবং 1.327 গ্রা./লি.। ঐ উষ্ণতায় ও চাপে অক্সিজেনের (i) গড় মুক্তপথ, (ii) সংঘর্ষ ব্যাস এবং (iii) প্রতি মিলিলিটারে প্রতি সেকেণ্ডে সংঘর্ষের সংখ্যা হিসাব কর। [(i) $1{\cdot}023 \times 10^{-5}$ সে.মি. ; (ii) $2{\cdot}967 \times 10^{-8}$ সে.মি. ; (iii) $5{\cdot}427 \times 10^{28}$]

15. $423{\cdot}8°K$ উষ্ণতায় n-অক্টেনের সান্দ্রতা $= 7.40 \times 10^{-5}$ গ্রা. সে.মি.$^{-1}$ সে.$^{-1}$। ঐ উষ্ণতায় n-অক্টেনের সংঘর্ষ ব্যাস হিসাব কর। বোল্‌ট্‌স্‌ম্যান ধ্রুবক এবং অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার জ্ঞাত মান ব্যবহার কর। [$1{\cdot}301 \times 10^{-7}$ সে.মি.]

16. $1980°C$ উষ্ণতায় হাইড্রোজেনের আপেক্ষিক তাপ অনুপাত $1{\cdot}33$। ঐ উষ্ণতায় হাইড্রোজেনের স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতা নির্ণয় কর এবং তাপগ্রাহিতায় ঘূর্ণন ও কম্পনের মোট অবদান (a) হিসাব কর। [$8{\cdot}3061$ ক্যা./গ্রাম অণু ; $6{\cdot}3061$ ক্যা./গ্রাম অণু ; $3{\cdot}061$ ক্যা. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$]

17. একই উষ্ণতায় ও চাপে একই আয়তনবিশিষ্ট দুটি গোলক A এবং B যথাক্রমে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন দ্বারা পূর্ণ। A এবং B-এর মধ্যেকার অণুসমূহের গড় ভরবেগের অনুপাত নির্ণয় কর। [$0{\cdot}25$]

18. স্থির চাপে আর্গনের আপেক্ষিক তাপ $0{\cdot}075$ ক্যা./গ্রা./ডিগ্রী এবং এর আণবিক ওজন 40। আর্গনের একটি অণুতে কয়টি পরমাণু আছে ? [1]

19. লিটার বায়ুমণ্ডল এককে কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্‌ ধ্রুবক a এবং b-এর মান যথাক্রমে $3{\cdot}60$ এবং $0{\cdot}0428$। $250°A$ উষ্ণতায় একটি লিটার বাল্‌বে 5 গ্রাম অণু কার্বন ডাই অক্সাইড রক্ষিত হলে (i) আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ অনুসারে এবং (ii) ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ অনুসারে উদ্ভূত চাপ নির্ণয় কর। [$102{\cdot}5$ বায়ুমণ্ডল ; $40{\cdot}4$ বায়ুমণ্ডল]

20. $31°C$ উষ্ণতায় $66{\cdot}0$ গ্রাম কার্বন ডাই অক্সাইডের আয়তন $1{\cdot}980$ লিটার হলে চাপ কত হবে ? ($a = 3{\cdot}61$ বায়ুমণ্ডল-লি.^{2}/গ্রাম অণু^{2} এবং $b = 0{\cdot}0428$ লি./গ্রাম অণু)। [$17{\cdot}45$ বায়ুমণ্ডল]

21. $40°C$ উষ্ণতায় 5 লিটার আয়তনে আবদ্ধ 2 গ্রাম অণু নাইট্রোজেনের চাপ ভ্যান ডার ওয়াল্‌সের সমীকরণ অনুসারে হিসাব কর। $a = 1{\cdot}38$

বায়ুমণ্ডল-লি.^{2}/গ্রাম অণু^{2}, $b = 0·0394$ লি./গ্রাম অণু, $R = 0·0821$ লি. বায়ুমণ্ডল/গ্রাম অণু। [10·25 বায়ুমণ্ডল]

22. একটি গ্যাসের ভ্যান ডার ওয়ালসের ধ্রুবক b-এর মান $4·42 \times 10^{-2}$ লি. /গ্রাম অণু। ঐ গ্যাসের দুটি অণুর কেন্দ্র পরস্পর কত কাছাকাছি আসতে পারে? [$1·886 \times 10^{-8}$ সেমি.]

23. ভ্যান ডার ওয়ালসের সমীকরণ মেনে চলে এমন একটি গ্যাসের সন্ধি উষ্ণতা ও সন্ধি চাপ যথাক্রমে $31°C$ এবং $72·8$ বায়ুমণ্ডল। $R = 0·08206$ লি. অ্যা. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$ ধরে ভ্যান ডার ওয়ালস্ ধ্রুবক a এবং b-এর মান নির্ণয় কর। [3·607 ; 0·04284]

24. $-80°C$ উষ্ণতায় 270 ঘ. সে. আয়তনে আবদ্ধ এক গ্রাম অণু অক্সিজেনের চাপ কত হবে? অক্সিজেনের সন্ধি চাপ $= 49·7$ বায়ুমণ্ডল; সন্ধি উষ্ণতা $= 154·4°K$ এবং সন্ধি আয়তন $= 0·0744$ লি./গ্রাম অণু। [38·67 বায়ুমণ্ডল]

25. $0°C$ উষ্ণতায় বিভিন্ন চাপে একটি প্রকৃত গ্যাসের ঘনত্ব নিম্নরূপ :—

চাপ	1	0·67	0·33	বায়ুমণ্ডল
ঘনত্ব	3·6444	2·4220	1·2074	গ্রা./লি.

গ্যাসটির আণবিক ওজন হিসাব কর। [82·81]

26. $0°C$ উষ্ণতায় বিভিন্ন চাপে CO_2 গ্যাসের ঘনত্ব নিম্নরূপ :—

চাপ (বায়ুমণ্ডল)	1/3	1/2	2/3	1
ঘনত্ব (গ্রা./লি.)	0·6565	0·9850	1·315	1·977

সীমাস্থ ঘনত্ব পদ্ধতি অবলম্বন করে CO_2-এর আণবিক ওজন হিসাব কর। [43·96]

27. 0·11 গ্রাম অ্যাসিটোন নিয়ে ভিক্টর মায়ার পরীক্ষায় 755 মি.মি. চাপে এবং $18°C$ উষ্ণতায় 46·36 ঘ. সে. গ্যাস পাওয়া গেল। এই গ্যাস জলের অপসারণ দ্বারা সংগ্রহ করা হল। অ্যাসিটোনের আণবিক ওজন নির্ণয় কর। $18°C$ উষ্ণতায় জলীয় বাষ্পের টান $= 15$ মি.মি.। [58·45]

28. $230°C$ উষ্ণতায় একটি বদ্ধ নলে মিথানল উত্তপ্ত করা হল। দুটি বিভিন্ন পরীক্ষায় নিম্নোক্ত ফল পাওয়া গেল। (i) 1·064 গ্রাম মিথানলে 1·25 মি.লি. তরল ও 4·36 মি.লি. বাষ্প এবং (ii) 1·503 গ্রাম

মিথানলে 2·42 মি.লি. তরল এবং 3·54 মি.লি. বাষ্প রইল। মিথানল বাষ্প ও তরলের অর্থোচাপীয় ঘনত্ব নিরূপণ কর।

[$\rho_V = 0·1123$ গ্রা./মি.লি. ; $\rho_L = 0·459$ গ্রা./মি.লি.]

29. $70°C$ ও 755 মি.মি. চাপে 0·492 গ্রাম নাইট্রোজেন টেট্রক্সাইডের আয়তন পাওয়া গেল 241 মি.লি.। এই অবস্থায় ঐ গ্যাসের আপাত আণবিক ওজন ও বিয়োজন অংক হিসাব কর। [57·35 ; 0·591]

30. $300°C$ এবং 710 মি.মি. চাপে PCl_5, PCl_3 এবং Cl_2-এ 85% বিয়োজিত। এই অবস্থায় 2·00 গ্রাম PCl_5-এর বাষ্পের আয়তন কত হবে? এই বাষ্পকে আদর্শ গ্যাসের ন্যায় মনে কর। [893 মি.লি.]

31. 4·5 গ্রাম PCl_5-কে সম্পূর্ণ বাষ্পীভূত করে $250°C$ এবং 1 বায়ুমণ্ডল চাপে 1·7 লিটার বাষ্প পাওয়া গেল। এই উষ্ণতায় বিয়োজন অংক হিসাব কর। ($PCl_5 = 208$) [0·825]

32. $200°C$ এবং 1·22 বায়ুমণ্ডল চাপে PCl_5 বাষ্প PCl_3 ও Cl_2-এ 42% বিয়োজিত। PCl_5, PCl_3 এবং Cl_2-এর আণবিক ভগ্নাংশ এবং আংশিক চাপসমূহ কিরূপ হবে? [0·408 ; 0·296 ; 0·296 এবং 0·499 অ্যাটমস ; 0·361 অ্যাটমস ; 0·361 অ্যাটমস]

33. $15°C$ উষ্ণতায় কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের সান্দ্রতা $1·72 \times 10^{-4}$ পয়েজ। কার্বন ডাই অক্সাইডকে আদর্শ গ্যাস ধরে $15°C$ উষ্ণতায় এবং 740 মি.মি. চাপে এর (i) গড় মুক্তপথ ; (ii) সংঘর্ষ ব্যাস এবং (iii) সংঘর্ষ সংখ্যা প্রতি ঘ. সে. প্রতি সেকেণ্ড নির্ণয় কর।

[(i) $0·96 \times 10^{-5}$ সে.মি. ; (ii) $3·08 \times 10^{-8}$ সে.মি. ; (iii) $6·04 \times 10^{28}$]

34. $15°C$ উষ্ণতায় জলে গ্যাম্বোজের একটি প্রলম্বন নিয়ে নিম্নলিখিত ফল পাওয়া গেল। 0·006 সে.মি. পার্থক্যে অবস্থিত দুটি স্তরে কণাসংখ্যার অনুপাত 4·43 ; কণার ব্যাসার্ধ $2·12 \times 10^{-5}$ সে.মি. ; কণার ঘনত্ব 1·205, মাধ্যমের ঘনত্ব 0·999. অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যার মান হিসাব কর।

[$7·3 \times 10^{23}$]

দ্বিতীয় অধ্যায়

তাপগতিবিদ্যা (Thermodynamics)

প্রথম সূত্র ও তাপ রসায়ন
(The First Law and Thermochemistry)

বিভিন্ন প্রকার শক্তি (Different forms of energy) : নাম থেকেই বোঝা যায় যে তাপগতিবিদ্যার বিষয়বস্তু হল তাপপ্রবাহ এবং তাপ ও কাজের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক বিষয়ে আলোচনা। বর্তমানে যে কোন প্রকার শক্তির রূপান্তরকেই তাপগতিবিদ্যার আলোচ্য বিষয় হিসেবে বিবেচনা করা হয়। বিভিন্ন ক্ষেত্রে বিভিন্ন প্রকার শক্তির প্রকাশ দেখা যায়। কোন বস্তুর গতির জন্য **গতীয় শক্তি**, বলক্ষেত্রে অবস্থানের নিমিত্ত **স্থিতীয় শক্তি**, উষ্ণতা থাকায় **তাপীয় শক্তি**, গঠনের নিমিত্ত শক্তি, ভরের নিমিত্ত শক্তি প্রভৃতি থাকতে পারে। এছাড়া **বৈদ্যুতিক শক্তি**, **যান্ত্রিক শক্তি**, **চৌম্বক শক্তি**, **পৃষ্ঠশক্তি** প্রভৃতি শক্তিরও প্রকাশ দেখা যায়। তাপগতি-বিদ্যার সূত্রসমূহ একপ্রকার শক্তির অপর একপ্রকার শক্তিতে রূপান্তরকে নিয়ন্ত্রণ করে।

শক্তির একক (Units of energy) : **শক্তি হল এমন একটি ধর্ম যা কাজ থেকে পাওয়া যায় অথবা কাজে পরিবর্তিত করা যায়।** কাজও একপ্রকার শক্তি। **কোন বলের ক্রিয়াবিন্দু, বল যেদিকে ক্রিয়া করে সেইদিকে, অপসারিত হলে যান্ত্রিক কাজ পাওয়া যায়।** যদি বল F এবং বলের ক্রিয়ার দিকে উৎপন্ন সরণ l হয়, তাহলে কৃত কাজ w হবে Fl-এর সমান।

নিউটনের গতিসূত্র থেকে জানা যায় যে যান্ত্রিক বল ভর ও ত্বরণের গুণফলের সমান। এর মাত্রা হবে ভর × দৈর্ঘ্য/সময়^{2} অর্থাৎ mlt^{-2}। সুতরাং কাজের মাত্রা হবে ml^2t^{-2}। কাজ যেহেতু শক্তি, অতএব শক্তির মাত্রা হবে ml^2t^{-2}। সে. গ্রা. সে. এককে শক্তির একক হবে গ্রাম-সেণ্টিমিটার^2 সেকেণ্ড$^{-2}$। এই এককের প্রচলিত নাম **আর্গ**। সে. গ্রা. সে. এককে বলের এককের নাম ডাইন। এক ডাইন বল এক

সেণ্টিমিটার দূরত্ব পর্যন্ত ক্রিয়া করলে যে কাজ হয় তাই এক আর্গ। শক্তির বড় একক **জুল, ক্যালরি** প্রভৃতি। 10^7 আর্গ 1 জুলের এবং 4·184 জুল 1 ক্যালরির সমান।

তাপগতিক মণ্ডল (Thermodynamic system): পরীক্ষাধীন জাগতিক অংশকে একটি তাপগতিক **মণ্ডল** (system) বলা হয়। মণ্ডলটি কোন স্থানে **পরিসীমা** (boundary) দ্বারা নিয়ন্ত্রিত থাকে। এই পরিসীমা মণ্ডলটিকে জগতের অবশিষ্টাংশ অর্থাৎ **পারিপার্শ্বিক** (surroundings) থেকে পৃথকীকৃত রাখে। যখন মণ্ডল ও তার পারিপার্শ্বিকের মধ্যে কোনরূপ পারস্পরিক ক্রিয়া সংঘটিত হয় না তখন মণ্ডলটিকে **পৃথকীকৃত** (isolated) বলা হয়। এরূপ মণ্ডল পারিপার্শ্বিকের বাস্তবিক কোন পরিবর্তন ঘটাতে পারে না। মণ্ডলে ভরের অনুপ্রবেশ বা বহির্গমন ঘটলে মণ্ডলটিকে **মুক্ত মণ্ডল** (open system) এবং তা না ঘটলে মণ্ডলটিকে **সংবৃত মণ্ডল** (closed system) বলা হয়।

কোন মণ্ডলের **ধর্ম** বলতে সেইসব ভৌত গুণাবলী বোঝায় যা ইন্দ্রিয় দ্বারা অনুভব করা যায় অথবা পরীক্ষা দ্বারা অনুভবযোগ্য করা যায়।

মণ্ডলের ধর্মসমূহের নির্দিষ্ট মান থাকলে মণ্ডলটি একটি নির্দিষ্ট অবস্থায় (state of a system) উপনীত হয়। মণ্ডলের অবস্থার পরিবর্তন সম্পূর্ণত নির্ণয় করা যায় যদি প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থা জানা থাকে। মণ্ডলের নির্দিষ্ট অবস্থায় কোন পরিবর্তনীয় স্থিতিমাপের (parameter) মান নির্দিষ্ট হলে ঐ স্থিতিমাপকে **অবস্থা-অপেক্ষক** (state function) বলা হয়।

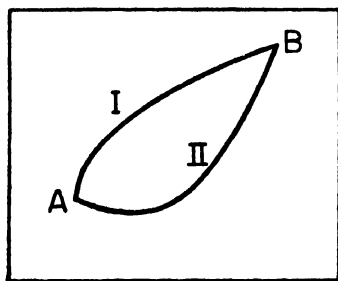
কোন মণ্ডলের **নির্ণয়যোগ্য ধর্মসমূহের** সময়ের সংগে কোন পরিবর্তন না ঘটলে ঐ মণ্ডলে **তাপগতিক সাম্য** (thermodynamic equilibrium) সৃষ্ট হয়। কোন মণ্ডলে তাপগতিক সাম্য প্রতিষ্ঠিত হলে ঐ মণ্ডলটিতে **তাপীয়** (thermal), **রাসায়নিক** (chemical) এবং **যান্ত্রিক** (mechanical) সাম্য থাকবে।

আন্তর শক্তি (Internal energy): বলক্ষেত্রে (যেমন তড়িৎ, মাধ্যাকর্ষণ, চৌম্বক প্রভৃতি) অবস্থিতিহেতু কোন মণ্ডলের যে শক্তি হয় তাকে ঐ মণ্ডলের **আন্তর শক্তি** বলা হয়। এই শক্তি মণ্ডলের তাপগতিক অবস্থার উপর নির্ভরশীল, অর্থাৎ এই শক্তি মণ্ডলের অবস্থা-অপেক্ষক। আন্তর শক্তিকে এই পুস্তকে E দ্বারা চিহ্নিত করা হবে। নির্দিষ্ট সংযুতি-বিশিষ্ট কোন গ্যাসীয় মণ্ডলের তাপগতিক স্থিতিমাপসমূহ হল চাপ P,

আয়তন V এবং উষ্ণতা T। এদের মধ্যে কেবলমাত্র দুটি স্বনির্ভরভাবে পরিবর্তনীয় হওয়ায় আন্তরশক্তি কেবলমাত্র দুটি স্থিতিমাপের উপর নির্ভরশীল হবে। সুতরাং

$$E=f(P, T)=g(P, V)=\phi(V, T) \quad \cdots \quad (1)$$

একই তাপগতিক অবস্থায় মণ্ডলের আন্তর শক্তি একই হবে। সুতরাং কোন মণ্ডলের আন্তর শক্তি তার তাপগতিক অবস্থার একমানবিশিষ্ট (single-valued) অপেক্ষক হবে।

কোন মণ্ডল A অবস্থান থেকে B অবস্থানে একাধিকভাবে পরিবর্তিত হতে পারে। কিন্তু যেহেতু আন্তর শক্তি কেবলমাত্র A ও B অবস্থানদ্বয়ের

চিত্র 2·1

তাপগতিক স্থিতিমাপসমূহের উপর নির্ভরশীল, অতএব প্রতি অবস্থানে E-এর মান নির্দিষ্ট হবে। ফলে পরিবর্তন I বা II যে পথেই সংঘটিত হোক না কেন, আন্তর শক্তির পরিবর্তন $E_B - E_A = \Delta E$ সবসময়ে একই হবে। এই ধরনের অতিক্ষুদ্র পরিবর্তন (dE)কে **যথার্থ বিভেদক** (perfect or exact differential) বলে।

মণ্ডলের ভরের পরিবর্তনের ফলে আন্তর শক্তির পরিবর্তন ঘটে। সুতরাং আন্তর শক্তি পদার্থের **বস্তুমাত্রিক ধর্ম** (extensive property)।

শক্তির নিত্যতা সূত্র ও তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র (The law of conservation of energy and the first law of Thermodynamics)ঃ শক্তির নিত্যতা সূত্র অনুসারে, **শক্তিকে ধ্বংস বা সৃষ্টি করা যায় না, কোন শক্তির বিনিময়ে একই পরিমাণ অপর কোন শক্তি পাওয়া যায়।** এই সিদ্ধান্ত সম্পূর্ণত পরীক্ষালব্ধ এবং এই

সিদ্ধান্তের কোন ব্যতিক্রম লক্ষ্য করা যায় না। ফলে শক্তিক্ষয় না করে কাজ পাওয়ার অথবা কম শক্তি ব্যয় করে বেশী কাজ পাওয়ার সকল চেষ্টাই ব্যর্থতায় পর্যবসিত হয়েছে। শক্তির নিত্যতা সূত্রই তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র। এই সূত্রকে অন্য ভাষায়ও প্রকাশ করা যায়, যেমন, **কোন পৃথকীকৃত মণ্ডলের সম্পূর্ণ শক্তির পরিমাণ ধ্রুবক বা কোন মণ্ডল ও তার পারিপার্শ্বিকের মিলিত শক্তি ধ্রুবক অর্থাৎ বিশ্বপ্রকৃতির সম্পূর্ণ শক্তির পরিমাণ নির্দিষ্ট।**

শক্তি ও ভর (Energy and mass) **:** শক্তি ও ভর সমতুল্য। ভরের বিলুপ্তি ঘটলে সমতুল্য পরিমাণ শক্তির আবির্ভাব ঘটে। বিপরীত-ভাবে শক্তির বিনিময়েও সমতুল্য পরিমাণ ভর পাওয়া যায়। m গ্রাম ভরের সমতুল্য শক্তি E-এর পরিমাণ হবে mc^2; $c=$আলোকের বেগ। গাণিতিকভাবে,

$$E=mc^2 \qquad \cdots \qquad (2)$$

এই সমতুল্যতা আবিষ্কৃত হওয়ার পর তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র দাঁড়ায় —কোন পৃথকীকৃত মণ্ডলের ভর ও শক্তি (একই এককে) একত্রে একটি ধ্রুবক পরিমাণ।

প্রতিবর্তী ক্রিয়া (Reversible process) **:** কোন মণ্ডলকে প্রথম অবস্থা থেকে দ্বিতীয় অবস্থায় পরিবর্তিত করার পর ঠিক বিপরীতভাবে দ্বিতীয় অবস্থা থেকে প্রথম অবস্থায় পরিবর্তিত করা হলে পারিপার্শ্বিক যদি প্রারম্ভিক অবস্থা প্রাপ্ত হয় তাহলে মণ্ডলের পরিবর্তনকে **প্রতিবর্তী পরিবর্তন** (reversible change) এবং সমগ্র ক্রিয়াটিকে **প্রতিবর্তী ক্রিয়া** (reversible process) বলা হয়। একটি চোঙে আবদ্ধ কোন গ্যাসের সমতাপীয় প্রসারণ দুভাবে ঘটানো যেতে পারে। প্রারম্ভিক ও শেষ স্থিতিমাপসমূহ যথাক্রমে ধরা যাক T, P_1, V_1 এবং T, P_2, V_2। প্রথম ক্ষেত্রে স্থির চাপ P_2-এর বিপরীতে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে এক এক বারে আয়তনের অত্যণুক পরিবর্তন ঘটিয়ে এই প্রসারণ ঘটালে কাজ হবে,

$$\text{প্রথম ক্ষেত্রে } w_1 = P_2(V_2 - V_1)$$

$$\text{এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে } w_2 = \int_{V_1}^{V_2} PdV \text{।}$$

এখন গ্যাসটিকে সংনমিত করে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়ে আনলে কাজ পাওয়া যাবে,

$$\text{প্রথমভাবে } w_1' = P_1(V_1 - V_2)$$

$$\text{এবং দ্বিতীয়ভাবে } w_2' = \int_{V_2}^{V_1} PdV \text{ ।}$$

গ্যাসটি প্রারম্ভিক অবস্থা প্রাপ্ত হবার পর দুইভাবে প্রাপ্ত মোট কাজ,

$$\text{প্রথমভাবে, } w = w_1 - w'_1 = P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_1 - V_2)$$
$$= (P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$

$$\text{এবং দ্বিতীয়ভাবে, } w' = w_2 - w_2'$$
$$= \int_{V_1}^{V_2} PdV + \int_{V_2}^{V_1} PdV = 0$$

$P_2 - P_1$ ঋণাত্মক এবং $V_2 - V_1$ ধনাত্মক হওয়ায় প্রথম প্রক্রিয়ায় কাজ হবে ঋণাত্মক। এর দ্বারা প্রমাণ হয় যে সমগ্র প্রক্রিয়ার শেষে মণ্ডলটি প্রারম্ভিক অবস্থা প্রাপ্ত হলেও পারিপার্শ্বিক সে অবস্থা প্রাপ্ত হয়নি। সুতরাং এই প্রক্রিয়াটি অপ্রতিবর্তী। কিন্তু দ্বিতীয়ক্ষেত্রে মোট কাজ শূন্য হওয়ায় বোঝা যায় যে মণ্ডলের সংগে সংগে পারিপার্শ্বিকও প্রারম্ভিক অবস্থা প্রাপ্ত হয়েছে। সুতরাং এই প্রক্রিয়াটি প্রতিবর্তী। দ্বিতীয় ক্ষেত্রে পরিবর্তন অত্যণুকভাবে সংঘটিত হওয়ায় এরূপ হয়। অতএব **কোন প্রতিবর্তী ক্রিয়া ধীরে ধীরে অত্যণুকভাবে সংঘটিত করতে হবে যার ফলে মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের মধ্যে সবসময়েই উষ্ণতা ও চাপের সাম্য বজায় থাকবে।**

তাপ, কাজ ও আন্তর শক্তি (Heat, work and internal energy): কোন মণ্ডলে তাপ প্রয়োগ করলে তার আন্তর শক্তি বৃদ্ধি পাবে। পরন্তু উত্তপ্ত হলে প্রসারণজনিত কাজও কিছু পাওয়া যাবে। যদি δq পরিমাণ তাপ প্রয়োগের ফলে আন্তর শক্তির বৃদ্ধি dE এবং লব্ধ কাজ δw হয়, তাহলে প্রথম সূত্র অনুসারে

$$\delta q = dE + \delta w \qquad \cdots \qquad (3)$$

d- বা δ-দ্বারা অতিক্ষুদ্র পরিবর্তন বোঝানো হয়। δq এবং δw যথার্থ বিভেদক না হওয়ায় δ (d নয়) ব্যবহার করা হল। বৃহৎ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে,

$$q = \Delta E + w \qquad \cdots \qquad (4)$$

Δ বৃহৎ পরিবর্তনের সূচক। গ্যাসীয় মণ্ডলের ক্ষেত্রে P চাপে dV পরিমাণ আয়তন বৃদ্ধির ফলে লব্ধ কাজ (δw) PdV-এর সমান হবে। সুতরাং গ্যাসীয় মণ্ডলের ক্ষেত্রে,

$$\delta q = dE + PdV \qquad \cdots \qquad (5)$$

এবং বৃহৎ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে,

$$q = \Delta E + P\Delta V \qquad \cdots \qquad (6)$$

সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তন (Isothermal and adiabatic changes) : পরিবর্তনের সময়ে মণ্ডলের উষ্ণতা স্থির থাকলে পরিবর্তনটিকে **সমতাপীয় পরিবর্তন** (isothermal change) বলা হয়। এই পরিবর্তনে T ধ্রুবক হওয়ায়, $dT = 0$ হবে।

মণ্ডলের পরিবর্তন তাপ-অন্তরিত অবস্থায় ঘটলে, অর্থাৎ পরিবর্তনের সময়ে মণ্ডলে তাপের অনুপ্রবেশ ঘটে না বা মণ্ডল থেকে তাপ নির্গত হয় না এমন হলে, পরিবর্তনটি হবে **রুদ্ধতাপীয়** (adiabatic)। রুদ্ধতাপীয় পরিবর্তনের শর্ত $\delta q = 0$।

প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় লব্ধ কাজ (Work obtained in a reversible process) : একটি গ্যাসীয় মণ্ডলকে সমতাপীয় অবস্থায় T উষ্ণতায় V_1 আয়তন থেকে V_2 আয়তন পর্যন্ত প্রতিবর্তী ভাবে প্রসারিত করলে যে কাজ পাওয়া যাবে তা হিসাব করা যায় নিচের মত।

ধরা যাক মণ্ডলের মধ্যে গ্যাসের চাপ P। তাহলে অতিক্ষুদ্র (dV) আয়তনবৃদ্ধি ঘটলে মণ্ডলের বাইরে চাপ P অপেক্ষা অতিক্ষুদ্র (dP) পরিমাণ কম হবে, অর্থাৎ চাপ হবে $P - dP$। এই অতিক্ষুদ্র প্রসারণে লব্ধ কাজ dw হবে,

$$dw = (P - dP)dV = PdV - dPdV \qquad \cdots \qquad (7)$$

অতিক্ষুদ্র $dPdV$ পদকে PdV-এর তুলনায় তুচ্ছ করা যায়। ফলে

$$dw = PdV \qquad \cdots \qquad (8)$$

V_1 থেকে V_2 পর্যন্ত প্রসারণে লব্ধ মোট কাজ w হবে PdV পদসমূহের একটি অবিচ্ছিন্ন রাশির যোগফল। P ও V মণ্ডলের নির্দিষ্ট ধর্ম হওয়ায় এবং তাদের মধ্যে বাস্তবিকপক্ষে একটি তাপগতিক সাম্য বজায় থাকায় dV

হবে যথার্থ বিভেদক। সেক্ষেত্রে PdV রাশিসমূহের যোগফলের পরিবর্তে পাওয়া যায়,

$$w=\int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \cdots \quad (9)$$

আদর্শ গ্যাসীয় মণ্ডলের ক্ষেত্রে $PV=nRT$ ($n=$ গ্রাম অণু-সংখ্যা) হওয়ায় P-এর পরিবর্তে nRT/V লেখা যায়। সুতরাং

$$w=nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}=nRT\ ln\ \frac{V_2}{V_1} \quad \cdots \quad (10)$$

বয়েলের সূত্র অনুযায়ী স্থির উষ্ণতায় $V_2/V_1=P_1/P_2$ হওয়ায়,

$$w=nRT\ ln \frac{P_1}{P_2} \quad \cdots \quad (11)$$

তরলের সমতাপীয় বাষ্পীভবনের সময়ে চাপ, অর্থাৎ বাষ্পচাপ স্থির থাকে। সেক্ষেত্রে

$$w=P\int_{V_1}^{V_2} dV=P(V_2-V_1)=P\Delta V \quad \cdots \quad (12)$$

অপ্রতিবর্তী ভাবে আদর্শ গ্যাসীয় মণ্ডলে সমতাপীয় প্রসারণ ঘটাতে হলে গ্যাসের চাপকে হঠাৎ কমিয়ে P_2 করা যেতে পারে ; আয়তন দ্রুত বৃদ্ধি পেয়ে V_2 হবে। লব্ধ কাজ w_{ir} হবে

$$w_{ir}=P_2(V_2-V_1)=P_2\left[\frac{nRT}{P_2}-\frac{nRT}{P_1}\right]$$

$$=nRT\left[1-\frac{P_2}{P_1}\right]=nRT\left[\frac{P_1-P_2}{P_1}\right] \quad \cdots \quad (12a)$$

প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় লব্ধ কাজ $w_r=nRT\ ln \frac{P_1}{P_2}$

$$=nRT\ ln\left[1+\frac{P_1-P_2}{P_2}\right]=nRT\left[\frac{P_1-P_2}{P_2}\right] \quad \cdots \quad (13)$$

কেননা $(P_1-P_2)/P_2 \ll 1$.

অতএব $w_r - w_{ir} = nRT\left[\frac{P_1 - P_2}{P_2} - \frac{P_1 - P_2}{P_1}\right]$

$$= nRT(P_1 - P_2)\left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1}\right)$$

$$= nRT(P_1 - P_2)^2/P_1P_2 \quad \cdots \quad (14)$$

$P_1 > P_2$ হওয়ায় $w_r - w_{ir}$ সবসময়েই ধনাত্মক হবে, অর্থাৎ সবসময়েই $w_r > w_{ir}$ হবে। অতএব w_r, অর্থাৎ প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় লব্ধ কাজই হবে সর্বাধিক।

উদাহরণ : 10 গ্রাম কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের আয়তন 25°C উষ্ণতায় প্রতিবর্তী ও সমতাপীয় ভাবে 5 গুণ বাড়ানো হল। কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস ধরে লব্ধ কাজ নির্ণয় কর। প্রারম্ভিক চাপ 25 বায়ুমণ্ডল হলে শেষ চাপ কত হবে ?

$n = 10/44$; $V_2 = 5V_1$; $T = 273 + 25 = 298°K$; $R = 8{\cdot}314 \times 10^7$ আর্গ/ডিগ্রী/গ্রাম অণু।

$$\therefore \quad w = nRT\ ln\frac{V_2}{V_1} = 2{\cdot}303nRT \log\frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{2{\cdot}303 \times 10 \times 8{\cdot}314 \times 10^7 \times 298}{44} \log 5$$

$$= 9{\cdot}063 \times 10^9 \text{ আর্গ।}$$

বয়েলের সূত্র অনুযায়ী $P_2 = P_1V_1/V_2 = 25 \times V_1/5V_1 = 5$ বায়ুমণ্ডল।

আধেয় তাপ বা এনথ্যালপি (Heat content or Enthalpy) **:** আধেয় তাপ কোন মণ্ডলের তাপগতিক অপেক্ষক। একে H দ্বারা প্রকাশ করা হয়। এর সংজ্ঞা গাণিতিক

$$H = E + PV \quad \cdots \quad (15)$$

E, P এবং V পূর্বের ন্যায় অর্থ বহন করে। ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$dH = dE + PdV + VdP \quad \cdots \quad (16)$$

dE, dV এবং dP প্রত্যেকে যথার্থ বিভেদক হওয়ায় dH-ও একটি যথার্থ

বিভেদক হবে। ফলে কোন মণ্ডলের তাপগতিক ধর্ম H হবে একটি অবস্থা-অপেক্ষক। আন্তর শক্তির ন্যায় আধেয় তাপও কোন মণ্ডলের বস্তুমাত্রিক ধর্ম।

স্থির চাপে $dP=0$, সুতরাং

$$(dH)_P = dE + PdV \quad \cdots \quad (17)$$

প্রথম সূত্র অনুসারে মণ্ডল কর্তৃক গৃহীত তাপ $\delta q = dE + PdV$ (5)

$$\text{সুতরাং} \ (dH)_P = \delta q_P \quad \cdots \quad (18)$$

অর্থাৎ স্থিরচাপে কোন মণ্ডল কর্তৃক গৃহীত তাপ ঐ মণ্ডলের আধেয় তাপের বৃদ্ধির সমান।

আবার স্থির আয়তনে $dV=0$ হওয়ায় (5) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\delta q_V = (dE)_V \quad \cdots \quad (19)$$

$C_p - C_v$: যদি δq পরিমাণ তাপগ্রহণের ফলে এক গ্রাম অণু গ্যাসের উষ্ণতা dT পরিমাণ বৃদ্ধি পায়, তাহলে আণবিক তাপগ্রাহিতার সংজ্ঞা (56 নং পৃষ্ঠা দ্রষ্টব্য) অনুসারে,

$$C_P = \frac{\delta q_P}{dT} \text{ এবং } C_V = \frac{\delta q_V}{dT} \quad \cdots \quad (20)$$

(18), (19) ও (20) নম্বর সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \text{ এবং } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad (21)$$

$E = f(V, T)$ হওয়ায়,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\text{বা} \ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad (22)$$

$$\text{এখন} \ C_P - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left[\frac{\partial (E+PV)}{\partial T}\right]_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad (23)$$

(22) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত $(\partial E/\partial T)_P$-এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left[1 + \frac{1}{P}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \quad \cdots \quad (24)$$

আয়তনের উপর আন্তর শক্তির নির্ভরশীলতা (Dependence of internal energy on volume) : জুল (J. P. Joule, 1844) লক্ষ্য করেন যে কোন গ্যাসকে শূন্যে প্রসারিত করলে তাপ গৃহীত বা বর্জিত হয় না। তিনি একটি স্টপকক-সমন্বিত মোটা নল দ্বারা সংযুক্ত দুটি সদৃশ তাম্রগোলক নেন। একটিতে উচ্চ চাপে বায়ু আবদ্ধ করেন এবং অপরটিকে বায়ুশূন্য করেন। স্টপকক খুলে দেবার পর দেখা যায় যে বায়ুভর্তি গোলকের উষ্ণতা যে পরিমাণ হ্রাস পায় বায়ুশূন্য গোলকের উষ্ণতা ঠিক সেই পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। সুতরাং এই প্রক্রিয়ায় সর্বমোট গৃহীত বা বর্জিত তাপ $q = 0$ হয়। পরবর্তী কালে জুল ও থমসনের পরীক্ষায় অবশ্য উষ্ণতার সামান্য পার্থক্য লক্ষিত হয়। কিন্তু গ্যাস যত আদর্শ গ্যাসের কাছাকাছি হয় এই পার্থক্য ততই হ্রাস পায়। অতএব আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে একথা বলা সংগত হবে যে অবাধ প্রসারণের ক্ষেত্রে $q = 0$ হবে। জুলের পরীক্ষায় প্রসারণ শূন্যের বিপরীতে হওয়ায় কাজ $w = 0$ হবে। অতএব প্রথম সূত্রের সমীকরণ অনুসারে আন্তর শক্তির বৃদ্ধি $\Delta E = 0$ হবে। সুতরাং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে ΔE অর্থাৎ E আয়তনের উপর নির্ভরশীল হবে না। অর্থাৎ

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \cdots \quad (25)$$

আদর্শ গ্যাসের প্রসারণের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্রের সমীকরণ থেকে তাহলে পাওয়া যাবে,

$$q = w \quad \cdots \quad \cdots \quad (26)$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে (24) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (27)$$

কিন্তু $PV = RT$ হওয়ায় $P(\partial V/\partial T)_P = R$ হবে। অতএব আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে,

$$C_P - C_V = R \quad \cdots \quad \cdots \quad (28)$$

গ্যাসের রুদ্ধতাপীয় প্রসারণে P, V, T-এর পারস্পরিক সম্পর্ক (**P, V, T relations in the adiabatic expansion of a gas**)**:** প্রতিবর্তী রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে কোন গ্যাসের জন্য (5) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$dE = -PdV \quad (\text{কারণ } \delta q = 0) \qquad \cdots \qquad (29)$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $dE/dT = C_V$, অর্থাৎ $dE = C_V dT$ হওয়ায়,

$$C_V dT = -PdV \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (30)$$

এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে $P = RT/V$ হওয়ায়,

$$C_V dT = -RT\frac{dV}{V}$$

বা $$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\cdot\frac{dV}{V} = -\frac{C_P - C_V}{C_V}\cdot\frac{dV}{V}$$

$$= -(\gamma - 1)\frac{dV}{V}; \quad (\gamma = C_P/C_V)$$

বা $$d\ln T = -(\gamma - 1)\, d\ln V \qquad \cdots \qquad (31)$$

সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\ln T = -(\gamma - 1)\ln V + \text{ধ্রুবক}$$

বা $$\ln T + \ln V^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

বা $$\ln TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

অর্থাৎ $$TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad (32)$$

প্রসারণের আগে ও পরে উষ্ণতা ও আয়তন যথাক্রমে T_1, V_1 ও T_2, V_2 হলে,

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \qquad \cdots \qquad (33)$$

(32) নং সমীকরণে T-এর পরিবর্তে PV/R বসিয়ে এবং R যে ধ্রুবক সে-কথা মনে রেখে পাওয়া যায়,

$$\frac{PV}{R}\cdot V^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

বা $$PV^{\gamma} = \text{ধ্রুবক} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (34)$$

প্রসারণের পূর্বে ও পরে চাপ ও আয়তন যথাক্রমে P_1, V_1 ও P_2, V_2 হলে,

$$P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma} \quad \cdots \quad \cdots \quad (35)$$

(32) ও (34) নং সমীকরণকে সমন্বিত করে পাওয়া যায়,

$$TP^{1-\gamma/\gamma}=\text{ধ্রুবক, অর্থাৎ } T_1P_1^{1-\gamma/\gamma}=T_2P_2^{1-\gamma/\gamma} \cdots \quad (36)$$

রুদ্ধতাপীয় প্রক্রিয়ায় কাজ ঃ গ্যাসের রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে, প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়, $\delta w=-dE$ ।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $dE=C_VdT$ হওয়ায়,

$$\delta w=-C_VdT \quad (37)$$

C_V-কে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরে T_1 থেকে T_2 পর্যন্ত উষ্ণতা পরিবর্তনের জন্য (37) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়, রুদ্ধতাপীয় প্রসারণে লব্ধ কাজ

$$w=-C_V(T_2-T_1) \quad (38)$$

অন্যভাবে প্রতিবর্তী প্রসারণে কাজ

$$w=\int_{V_1}^{V_2}PdV \quad (39)$$

রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে $PV^{\gamma}=\text{ধ্রুবক}=K$ (ধরলে) হওয়ায় $P=K/V^{\gamma}$ হবে। অতএব রুদ্ধতাপীয় প্রসারণে কাজ হবে,

$$w=\int_{V_1}^{V_2}K\frac{dV}{V^{\gamma}}=\frac{1}{1-\gamma}\Big[KV^{1-\gamma}\Big]_{V_1}^{V_2}$$

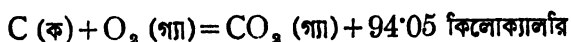
$$=\frac{1}{1-\gamma}\Big[KV_2^{1-\gamma}-KV_1^{1-\gamma}\Big]$$

$$=\frac{1}{1-\gamma}\Big[P_2V_2^{\gamma}V_2^{1-\gamma}-P_1V_1^{\gamma}V_1^{1-\gamma}\Big]$$

$$=\frac{P_2V_2-P_1V_1}{1-\gamma} \quad (40)$$

তাপ রসায়ন (Thermochemistry)

বিক্রিয়া তাপ (Heat of reaction) **:** রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে তাপ উদ্ভূত বা শোষিত হয়। যে বিক্রিয়ায় তাপ উদ্ভূত হয় তাকে **তাপমোচী বিক্রিয়া** (exothermic reaction) এবং যে বিক্রিয়ায় তাপ শোষিত হয় তাকে **তাপগ্রাহী বিক্রিয়া** (endothermic reaction) বলা হয়। কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে যে তাপ পরিবর্তন হয় তা নিত্যচাপে মণ্ডলের আধেয় তাপের পরিবর্তনের সংগে এবং নিত্য আয়তনে মণ্ডলের আন্তরশক্তির পরিবর্তনের সংগে সম্পর্কিত। ΔH বা ΔE উষ্ণতার উপরেও নির্ভরশীল। নিত্যচাপে ও নিত্য উষ্ণতায় কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হলে সম্পূর্ণ বিক্রিয়া সংঘটনের জন্য মণ্ডল যে তাপ শোষণ করে তা ঐ অবস্থায় ঐ মণ্ডলের সমগ্র আধেয় তাপ অপেক্ষকের বৃদ্ধির সমান হয় এবং ঐ আধেয় তাপের বৃদ্ধিকেই ঐ বিক্রিয়ার **নিত্যচাপে বিক্রিয়া তাপ** (heat of reaction at constant pressure) বলা হয়। যদি তাপ উদ্ভূত হয় তাহলে আধেয় তাপের বৃদ্ধি ঋণাত্মক হবে, ফলে বিক্রিয়া তাপও ঋণাত্মক হবে। স্পষ্টতই তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়া তাপ ΔH ধনাত্মক এবং তাপমোচী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ΔH ঋণাত্মক হবে। উদাহরণস্বরূপ $25^\circ C$ উষ্ণতায়

$$C\ (\text{ক}) + O_2\ (\text{গ্যা}) = CO_2\ (\text{গ্যা}) + 94{\cdot}05 \text{ কিলোক্যালরি}$$

[(ক) = কঠিন, (গ্যা) = গ্যাস]। এই বিক্রিয়ায় তাপ উদ্ভূত হওয়ায় বিক্রিয়া তাপ $\Delta H = -94{\cdot}05$ কিলোক্যালরি হবে।

নিত্য উষ্ণতায় ও নিত্য আয়তনে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হলে সম্পূর্ণ বিক্রিয়া সংঘটনের নিমিত্ত মণ্ডল যে তাপ শোষণ করে তা ঐ অবস্থায় ঐ মণ্ডলের সমগ্র আন্তর শক্তি অপেক্ষকের বৃদ্ধির সমান এবং এই আন্তর শক্তির বৃদ্ধিকেই ঐ বিক্রিয়ার **নিত্য আয়তনে বিক্রিয়া তাপ** (heat of reaction at constant volume) বলা হয়। একে ΔE দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

ΔH এবং ΔE-এর মধ্যে সম্পর্ক : গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, স্থির চাপে

$$dH = dE + PdV \qquad \cdots \qquad (41)$$

বৃহৎ পরিবর্তনের জন্য $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$. $\qquad \cdots \qquad (42)$

বিক্রিয়ার ফলে অণুসংখ্যার বৃদ্ধি $= \Delta n$ এবং গ্যাসীয় পদার্থসমূহের আণবিক আয়তন V হলে, আয়তন বৃদ্ধি $\Delta V = V\Delta n$ হবে। সেক্ষেত্রে (42) নং সমীকরণ হবে,

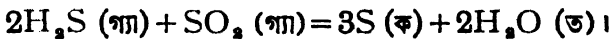
$$\Delta H = \Delta E + PV\Delta n \quad \cdots \quad (43)$$

গ্যাসগুলিকে আদর্শ ধরে নিলে, $PV = RT$ হবে। সেক্ষেত্রে

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n \quad \cdots \quad (44)$$

Δn হিসাব করার সময় কেবলমাত্র গ্যাসীয় অণুসমূহের সংখ্যার বৃদ্ধি হিসাব করতে হবে। তরল বা কঠিনের ক্ষেত্রে অণুসংখ্যার পরিবর্তনের ফলে আয়তনের পরিবর্তন খুব বেশি না হওয়ায় হিসাবে তাদের ধরার প্রয়োজন নেই। বিক্রিয়ার ফলে গ্যাসীয় অণুসংখ্যার পরিবর্তন না হলে ΔH ও ΔE একই হবে।

উদাহরণ: $50°C$ উষ্ণতায় নিচের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ΔH ও ΔE-এর মধ্যে পার্থক্য নির্ণয় কর।

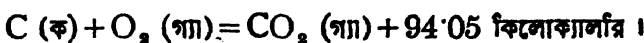
$2H_2S$ (গ্যা) $+ SO_2$ (গ্যা) $= 3S$ (ক) $+ 2H_2O$ (ত)।

এখানে $\Delta n = 0 + 0 - 2 - 1 = -3.$

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n = \Delta E + 1{\cdot}98(273+50)(-3)$$

$$= \Delta E - 1919 \text{ ক্যালরি}$$

$$\therefore \quad \Delta H - \Delta E = -1919 \text{ ক্যালরি।}$$

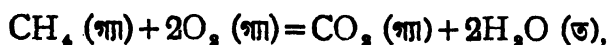
সংঘটন তাপ (Heat of formation)**:** নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে প্রমাণ অবস্থায় রক্ষিত মৌলসমূহের মিলনের ফলে এক গ্রাম অণু কোন যৌগ গঠিত হবার ফলে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে (ΔH) তাকে ঐ যৌগের **সংঘটন তাপ** বলা হয়। প্রমাণ অবস্থা বলতে গ্যাসের ক্ষেত্রে সাধারণ উষ্ণতা ও 1 বায়ুমণ্ডল চাপ এবং কঠিন ও তরলের ক্ষেত্রে বায়ুমণ্ডলের চাপ ও উষ্ণতায় সুস্থিত রূপকে বোঝায়। $25°C$ উষ্ণতায় এবং 1 বায়ুমণ্ডল চাপে প্রমাণ অবস্থা হবে কার্বনের কঠিন এবং অক্সিজেন ও কার্বন ডাই অক্সাইডের গ্যাসীয়।

C (ক) $+ O_2$ (গ্যা) $= CO_2$ (গ্যা) $+ 94{\cdot}05$ কিলোক্যালরি।

এক্ষেত্রে কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাসের সংঘটন তাপ $\Delta H = -94{\cdot}05$ কিলোক্যালরি। বিক্রিয়ার অংশগ্রহণকারী সবগুলি পদার্থই যদি প্রমাণ অবস্থায় থাকে তাহলে সংঘটন তাপকে **প্রমাণ সংঘটন তাপ** বলা হয়।

তালিকা 2·1. 25°C উষ্ণতায় প্রমাণ সংঘটন তাপ—কিলোক্যালরি গ্রাম অণু$^{-1}$

যৌগ	ΔH	যৌগ	ΔH	যৌগ	ΔH
HF (গ্যা)	−64·5	N_2O (গ্যা)	+ 19·7	CH_4 (গ্যা)	− 17·89
HCl (গ্যা)	−22·06	NO (গ্যা)	+ 21·6	C_2H_6 (গ্যা)	− 20·24
HBr (গ্যা)	− 8·6	HNO_3 (ত)	− 42	C_2H_4 (গ্যা)	+ 12·56
HI (গ্যা)	+ 5·9	NaOH (ক)	−102	C_2H_2 (গ্যা)	+ 54·23
H_2O (ত)	−68·32	KOH (ক)	−102	C_6H_6 (ত)	+ 11·7
H_2S (গ্যা)	− 5·3	FeO (ক)	− 64·3	CH_3OH (ত)	− 57·0
NH_3 (গ্যা)	−11·03	Fe_2O_3 (ক)	−195	C_2H_5OH(ত)	− 56·3
SO_2 (গ্যা)	−70·09	NaCl (ক)	− 98·3	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (ক)	−533·4
		KCl (ক)	−104·3	(সুক্রোজ)	

দহন তাপ (Heat of combustion) : জৈব যৌগের সংগে অক্সিজেন মিশিয়ে অগ্নিসংযোগ করলে কার্বন ডাই অক্সাইড ও জল তৈরী হয়। একে দহন বলে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও প্রমাণ চাপে এক গ্রাম অণু কোন যৌগের সম্পূর্ণ দহনের ফলে যে তাপ-পরিবর্তন হয় তাকে ঐ যৌগের ঐ উষ্ণতায় **দহন তাপ** বলা হয়। দহন তাপ বিক্রিয়া তাপের সমান, অবশ্য বিক্রিয়ক হিসেবে বিবেচ্য যৌগের এক গ্রাম অণু থাকতে হবে এবং বিক্রিয়াটি হবে দহন বিক্রিয়া। 25°C উষ্ণতায়

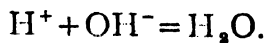
CH_4 (গ্যা) + $2O_2$ (গ্যা) = CO_2 (গ্যা) + $2H_2O$ (ত),

$\Delta H = -212.8$ কি. ক্যা.।

এই বিক্রিয়ায় দেখা যাচ্ছে যে গ্যাসীয় মিথেনের দহন তাপ 25°C উষ্ণতায় হবে $-212{\cdot}8$ কিলোক্যালরি।

তালিকা 2·2. 25°C উষ্ণতায় দহন তাপ—কিলোক্যালরি গ্রাম অণু$^{-1}$

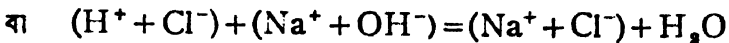
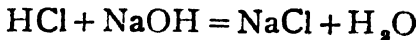
যৌগ	ΔH	যৌগ	ΔH
C_2H_6 (গ্যা)	−372·8	C_2H_5OH (ত)	− 326·7
C_3H_8 (গ্যা)	−530·6	CH_3COOH (ত)	− 207·0
C_2H_4 (গ্যা)	−337·3	C_6H_6 (ত)	− 781·0
C_2H_2 (গ্যা)	−310·5	$C_{10}H_8$ (ক)	−1228·2
CH_3OH (ত)	−173·6	(ন্যাফথালিন)	

প্রশমন তাপ (Heat of neutralisation): অত্যধিক জলে এক গ্রাম তুল্যাংক অ্যাসিডকে এক গ্রাম তুল্যাংক ক্ষারক দ্বারা প্রশমনের ফলে মণ্ডলের মোট আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে অ্যাসিডের বা ক্ষারকের **প্রশমন তাপ** বলা হয়। দেখা যায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক বিক্রিয়ায় প্রশমন তাপ সর্বক্ষেত্রে একই হয়। যেমন 25°C উষ্ণতায় যে কোন তীব্র অ্যাসিডকে যে কোন তীব্র ক্ষারক দ্বারা প্রশমিত করলে সর্বক্ষেত্রেই প্রশমন তাপ হয় −13·7 কিলোক্যালরি। এর কারণ এই যে তীব্র অ্যাসিড বা তীব্র ক্ষারক জলে সম্পূর্ণভাবে আয়নিত থাকায় প্রকৃত বিক্রিয়া ঘটে প্রতিক্ষেত্রে

$$H^+ + OH^- = H_2O.$$

ফলে সর্বক্ষেত্রে প্রশমন তাপ একই হয়।

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

বা $(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$

বা $H^+ + OH^- = H_2O.$

ক্ষীণ অ্যাসিড বা ক্ষীণ ক্ষারকের প্রশমন তাপ অপেক্ষাকৃত কম হয়। এর কারণ এই যে ক্ষীণ অ্যাসিড বা ক্ষীণ ক্ষারক আংশিক বিয়োজিত থাকায় প্রশমনের ফলে উদ্ভূত তাপের একাংশ বিয়োজনের জন্য ব্যবহৃত হয়।

হাইড্রোজেনেশন তাপ (Heat of hydrogenation): নির্দিষ্ট চাপে ও উষ্ণতায় কোন অসম্পৃক্ত যৌগের এক গ্রাম অণুর সম্পূর্ণ

হাইড্রোজেনেশনের ফলে মণ্ডলের মোট আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে ঐ যৌগের ঐ অবস্থায় **হাইড্রোজেনেশন তাপ** বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ $25°C$ উষ্ণতায় ও প্রমাণ চাপে প্রোপিলিন গ্যাসের হাইড্রোজেনেশন তাপ $\Delta H = -29{\cdot}6$ কিলোক্যালরি।

দ্রবণ তাপ (Heat of solution) : এক গ্রাম অণু দ্রাব যখন ধীরে ধীরে 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রবীভূত হয় তখন দেখা যায় যে দ্রবীভবনের বিভিন্ন স্তরে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তা একই হয় না। দ্রবণে দ্রাবের পরিমাণ বৃদ্ধির সংগে সংগে ΔH বেড়ে যায় এবং এক স্তরে এই ΔH ধ্রুবকে পরিণত হয়। 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রাব যোগ করার সময়ে যে কোন পর্যায়ে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে দ্রবীভূত পদার্থের মোট গ্রাম অণুর সংখ্যা দ্বারা ভাগ করলে **সম্পূরক দ্রবণ তাপ** (integral heat of solution) পাওয়া যায়। কোন এক পর্যায়ে m গ্রাম অণু দ্রাব 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রবীভূত হবার ফলে যদি আধেয় তাপের বৃদ্ধি হয় ΔH, তাহলে সম্পূরক দ্রবণ তাপ হবে $\Delta H/m$।

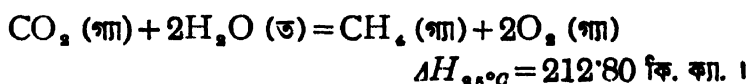
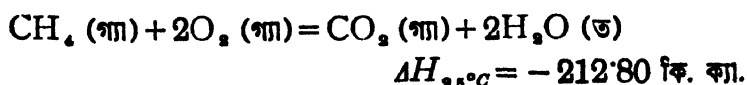
নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণের প্রভূত আয়তনে এক গ্রাম অণু দ্রাব একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবীভূত করলে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে ঐ উষ্ণতায় ঐ দ্রবণের **বিভেদক দ্রবণ তাপ** (differential heat of solution) বলা হয়।

এক গ্রাম অণু দ্রাববিশিষ্ট কোন দ্রবণে দ্রাবক যোগ করে এক গাঢ়ত্ব থেকে অপর গাঢ়ত্বে পরিবর্তন করার ফলে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে ঐ দ্রবণের **সম্পূরক লঘুতা তাপ** (integral heat of dilution) বলে এবং নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের কোন দ্রবণের বিরাট আয়তনে এক গ্রাম অণু দ্রাবক যোগ করার ফলে আধেয় তাপের যে বৃদ্ধি ঘটে তাকে ঐ দ্রবণের **বিভেদক লঘুতা তাপ** (differential heat of dilution) বলে।

তাপ-রাসায়নিক সূত্রসমূহ (Thermochemical laws) : ল্যাভয়সিয়ের ও লাপ্লাস (A. L. Lavoisier, P. S. Laplace, 1780)-এর সূত্র : **নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন যৌগকে মৌলে বিশ্লিষ্ট করতে যে পরিমাণ তাপ দিতে হবে, মৌল থেকে ঐ যৌগ প্রস্তুতির সময়ে ঠিক সেই পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হবে।** এই সূত্র তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত মাত্র। কারণ যদি কোন যৌগের সংশ্লেষণের সময়ে উদ্ভূত তাপ বিশ্লেষণের সময়ে শোষিত তাপ অপেক্ষা বেশি হয়, তাহলে

যৌগটিকে প্রথমে মৌলে বিশ্লিষ্ট করে পুনরায় মৌল থেকে যৌগটিকে সংশ্লেষিত করে কিছু বাড়তি শক্তি পাওয়া যাবে এবং তা প্রথম সূত্রের পরিপন্থী হবে। ল্যাভয়সিয়ের ও লাপ্লাসের সূত্রকে সামান্য বিস্তৃত করে পাওয়া যায়, নির্দিষ্ট চাপে ও উষ্ণতায় কোন বিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ ΔH হলে ঠিক বিপরীত বিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ হবে $-\Delta H$। উদাহরণস্বরূপ,

$$CH_4 \text{ (গ্যা)} + 2O_2 \text{ (গ্যা)} = CO_2 \text{ (গ্যা)} + 2H_2O \text{ (ত)}$$
$$\Delta H_{25°C} = -212{\cdot}80 \text{ কি. ক্যা.}$$

$$CO_2 \text{ (গ্যা)} + 2H_2O \text{ (ত)} = CH_4 \text{ (গ্যা)} + 2O_2 \text{ (গ্যা)}$$
$$\Delta H_{25°C} = 212{\cdot}80 \text{ কি. ক্যা.}$$ ।

হেস্ (G. H. Hess, 1840)-**এর নিত্য তাপসমষ্টি সূত্র :** প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থা একই থাকলে কোন বিক্রিয়া সরাসরি সংঘটিত হোক, বা অন্যভাবে একাধিক স্তরে সংঘটিত হোক, মোট বিক্রিয়া তাপ একই হবে। এই সূত্রও প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত মাত্র। ΔH কেবলমাত্র মণ্ডলের প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থার উপরে নির্ভর করে। মণ্ডলের প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থা যেহেতু একই থাকছে, অতএব ΔH (বিক্রিয়া তাপ)ও একই থাকবে। হেসের সূত্রের সত্যতা নিরূপণ করা যায় নিচের মত।

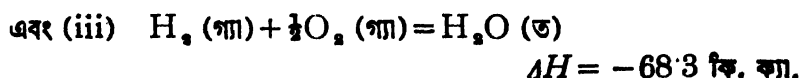
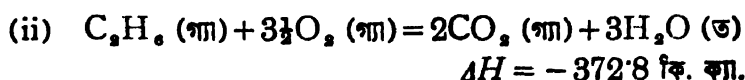
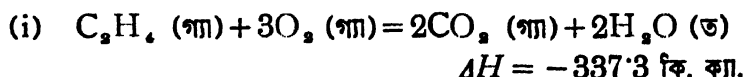
$25°C$ উষ্ণতায় প্রত্যক্ষ পরীক্ষায় গ্যাসীয় ইথিলিনের হাইড্রোজেনেশন তাপ ($\Delta H_{25°C}$) পাওয়া যায় -32.8 কিলোক্যালরি, অর্থাৎ

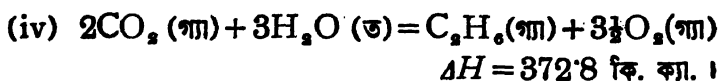
$$C_2H_4 \text{ (গ্যা)} + H_2\text{(গ্যা)} = C_2H_6 \text{ (গ্যা)}, \ \Delta H = -32{\cdot}8 \text{ কি. ক্যা.}$$

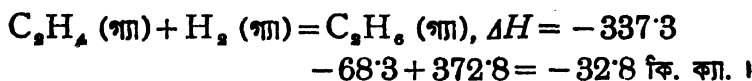
একই উষ্ণতায় ইথিলিন ও ইথেনের পরীক্ষা দ্বারা নির্ণীত দহন তাপ যথাক্রমে $-337{\cdot}3$ কিলোক্যালরি ও $-372{\cdot}8$ কিলোক্যালরি এবং তরল জলের সংঘটন তাপ $-68{\cdot}3$ কিলোক্যালরি। অর্থাৎ

(i) $$C_2H_4 \text{ (গ্যা)} + 3O_2 \text{ (গ্যা)} = 2CO_2 \text{ (গ্যা)} + 2H_2O \text{ (ত)}$$
$$\Delta H = -337{\cdot}3 \text{ কি. ক্যা.}$$

(ii) $$C_2H_6 \text{ (গ্যা)} + 3\tfrac{1}{2}O_2 \text{ (গ্যা)} = 2CO_2 \text{ (গ্যা)} + 3H_2O \text{ (ত)}$$
$$\Delta H = -372{\cdot}8 \text{ কি. ক্যা.}$$

এবং (iii) $$H_2 \text{ (গ্যা)} + \tfrac{1}{2}O_2 \text{ (গ্যা)} = H_2O \text{ (ত)}$$
$$\Delta H = -68{\cdot}3 \text{ কি. ক্যা.}$$

(ii) বিক্রিয়াকে বিপরীতভাবে লিখলে (ল্যাভয়সিয়ের-লাপ্লাস সূত্রের প্রয়োগ) পাওয়া যায় (iv) :

(iv) $2CO_2$ (গ্যা) + $3H_2O$ (ত) = C_2H_6(গ্যা) + $3\frac{1}{2}O_2$(গ্যা)
$\Delta H = 372{\cdot}8$ কি. ক্যা.।

এখন (i), (iii) ও (iv) বিক্রিয়াত্রয় যোগ করে পাওয়া যায়,

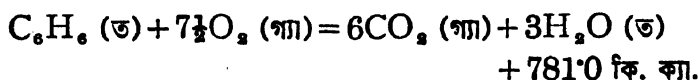
C_2H_4 (গ্যা) + H_2 (গ্যা) = C_2H_6 (গ্যা), $\Delta H = -337{\cdot}3$
$-68{\cdot}3 + 372{\cdot}8 = -32{\cdot}8$ কি. ক্যা.।

সুতরাং প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ যে পদ্ধতিতেই নির্ণীত হোক না কেন, ইথিলিনের হাইড্রোজেনেশন তাপ $25°C$ উষ্ণতায় $-32{\cdot}8$ কিলোক্যালরি হবে। এর দ্বারা হেসের সূত্রের সঠিকতা বোঝা যায়।

হেসের সূত্র অনুসারে তাপ-রাসায়নিক বিক্রিয়াসমূহকে বীজগাণিতিকভাবে যোগ করা যায়। এর ফলে প্রত্যক্ষভাবে নির্ণয়যোগ্য নয় এরূপ বিক্রিয়ার তাপ পরোক্ষ পদ্ধতি প্রয়োগ করে নির্ণয় করা যায়।

তাপ-রাসায়নিক গণনা (Thermochemical calculations)ঃ পরোক্ষভাবে বিক্রিয়া তাপ, সংঘটন তাপ প্রভৃতি নির্ণয় করার জন্য উপরে বর্ণিত সূত্রদ্বয় প্রয়োগ করা হয়। সংঘটন তাপ প্রত্যক্ষভাবে নির্ণয় করতে হলে মৌলসমূহকে প্রমাণ অবস্থায় নিতে হবে। **যে কোন উষ্ণতায় প্রমাণ অবস্থায় মৌলসমূহের আধেয় তাপকে শূন্য ধরা হয়।** ফলে কোন যৌগের নিজস্ব আধেয় তাপ তার সংঘটন তাপের সমান হবে।

উদাহরণ (i)ঃ $25°C$ উষ্ণতায় তরল বেনজিনের দহন তাপ (ΔH) $-781{\cdot}0$ কিলোক্যালরি। একই উষ্ণতায় গ্যাসীয় কার্বন ডাই অক্সাইড ও তরল জলের সংঘটন তাপ যথাক্রমে $-94{\cdot}05$ এবং $-68{\cdot}32$ কিলোক্যালরি। $25°C$ উষ্ণতায় তরল বেনজিনের সংঘটন তাপ নির্ণয় কর।

মনে করা যাক, $25°C$ উষ্ণতায় তরল বেনজিনের সংঘটন তাপ $\Delta H = Q$ কি. ক্যা.। দেওয়া আছে,

C_6H_6 (ত) + $7\frac{1}{2}O_2$ (গ্যা) = $6CO_2$ (গ্যা) + $3H_2O$ (ত)
$+781{\cdot}0$ কি. ক্যা.

বিক্রিয়ার উভয় দিকের তাপ হিসাব করলে পাওয়া যাবে,

বাঁদিকে, মোট আধেয় তাপ $= Q + 0$ (অক্সিজেনের মৌলের জন্য)
$= Q$ কি. ক্যা.

ডানদিকে, মোট আধেয় তাপ $= -6\times94{\cdot}05 - 3\times68{\cdot}3 + 781{\cdot}0$

$= 11{\cdot}8$ কি. ক্যা.

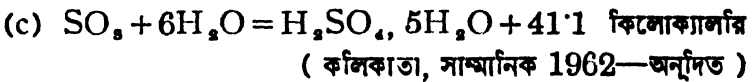
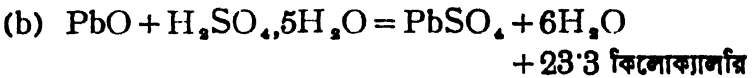
দুদিকের মোট আধেয় তাপ সমান হবে। সুতরাং $Q = 11{\cdot}8$ কি. ক্যা. অর্থাৎ তরল বেনজিনের সংঘটন তাপ $25^\circ C$ উষ্ণতায় $11{\cdot}8$ কিলোক্যালরি।

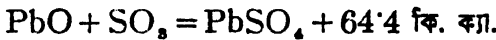
উদাহরণ (ii) : নিম্নলিখিত উপাত্তসমূহ অবলম্বন করে সালফার ট্রাই অক্সাইডের সংঘটন তাপ নির্ণয় কর।

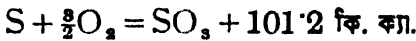
(a) $PbO + S + \frac{3}{2}O_2 = PbSO_4 + 65{\cdot}6$ কিলোক্যালরি

(b) $PbO + H_2SO_4{,}5H_2O = PbSO_4 + 6H_2O$
$+ 23{\cdot}3$ কিলোক্যালরি

(c) $SO_3 + 6H_2O = H_2SO_4,\ 5H_2O + 41{\cdot}1$ কিলোক্যালরি

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1962—অনূদিত)

(b) ও (c) বিক্রিয়াদ্বয় যোগ করে পাওয়া যায়,

$PbO + SO_3 = PbSO_4 + 64{\cdot}4$ কি. ক্যা.

(a) বিক্রিয়া থেকে এই বিক্রিয়া বিয়োগ করে পাওয়া যায়,

$S + \frac{3}{2}O_2 = SO_3 + 101{\cdot}2$ কি. ক্যা.

সুতরাং SO_3-এর সংঘটন তাপ $\Delta H = -101{\cdot}2$ কিলোক্যালরি।

বিক্রিয়া তাপের উপর উষ্ণতার প্রভাব—কিরশফ সমীকরণ (Effect of temperature on heat of reaction—The Kirchoff equation) **:** কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার পূর্বে ও পরে মণ্ডলের মোট আধেয় তাপ যদি যথাক্রমে H_1 এবং H_2 হয়, তাহলে অপরিবর্তিত উষ্ণতায় ও চাপে বিক্রিয়া তাপ ΔH হবে $(H_2 - H_1)$-এর সমান।

$$\Delta H = H_2 - H_1 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (45)$$

এই সমীকরণকে স্থির চাপে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (46)$$

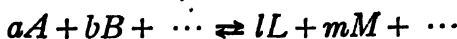
সংজ্ঞানুসারে মণ্ডলের তাপগ্রাহিতা (C_P) বিক্রিয়ার পূর্বে ও পরে হবে,

$$C_{P_1} = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P \text{ এবং } C_{P_2} = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \qquad (47)$$

সুতরাং

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_P \quad \cdots \quad (48)$$

তাপগ্রাহিতা বস্তুমাত্রিক (extensive) ধর্ম হওয়ায় মণ্ডলের প্রারম্ভিক তাপগ্রাহিতা C_{P_1} বিক্রিয়কসমূহের তাপগ্রাহিতার সমষ্টি মাত্র এবং শেষ অবস্থায় তাপগ্রাহিতা C_{P_2} জাত দ্রব্যসমূহের তাপগ্রাহিতার সমষ্টি মাত্র। যেমন নিম্নবর্ণিত বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে,

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons lL + mM + \cdots$$

$$C_{P_1} = aC_{P_A} + bC_{P_B} + \cdots \text{ এবং } C_{P_2} = lC_{P_L} + mC_{P_M} + \cdots$$

$$\text{সুতরাং } \Delta C_P = C_{P_2} - C_{P_1} = [lC_{P_L} + mC_{P_M} + \cdots - aC_{P_A} - bC_{P_B} - \cdots]$$

$$= \Sigma(nC_P)_2 - \Sigma(nC_P)_1 \quad \cdots \quad (49)$$

$C_{P_A}, C_{P_B}, C_{P_L}, C_{P_M} \cdots$ প্রভৃতি যথাক্রমে $A, B, L, M \cdots$ প্রভৃতি পদার্থের আণবিক তাপগ্রাহিতা। (48) নং সমীকরণ **কিরশফ সমীকরণ** (Kirchoff's equation) নামে পরিচিত। এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে স্থির চাপে উষ্ণতার সংগে বিক্রিয়া তাপের পরিবর্তনের হার বিক্রিয়ার ফলে তাপগ্রাহিতার মোট বৃদ্ধির সমান।

কিরশফ সমীকরণ রাসায়নিক ও ভৌত উভয় প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $[\partial(\Delta H)/\partial T]_P$ সহজেই নির্ণয় করা যায়। দশা পরিবর্তনের ক্ষেত্রে ΔH-এর পরিবর্তে সাধারণ লীন তাপ ব্যবহার করা যাবে না, কারণ দশা পরিবর্তনের ক্ষেত্রে উষ্ণতার সংগে চাপেরও পরিবর্তন ঘটে।

T_1 ও T_2 উষ্ণতায় বিক্রিয়া তাপ যথাক্রমে ΔH_1 এবং ΔH_2 হলে (48) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad \cdots \quad (50)$$

C_P উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল হওয়ায় (50) নং সমীকরণের ডানদিকের রাশিটির মান নির্ণয় করা একটু কঠিন হয়। যদি T_1 থেকে T_2 উষ্ণতান্তরে ΔC_P-এর গড় মান $\Delta \overline{C}_P$ হয়, তাহলে (50) নং সমীকরণ দাঁড়াবে,

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta \overline{C}_P (T_2 - T_1) \quad \cdots \quad (51)$$

এই সমীকরণের সাহায্যে এক উষ্ণতায় ΔH জানা থাকলে অপর উষ্ণতায় ΔH নির্ণয় করা যাবে।

সাধারণভাবে তাপগ্রাহিতা C_P-কে উষ্ণতার অপেক্ষক হিসাবে নিচের মত লেখা যায়,

$$C_P = a + bT + cT^2 + \cdots \qquad \cdots \qquad (52)$$

সুতরাং

$$C_{P_2} - C_{P_1} = (a_2 - a_1) + (b_2 - b_1)T + (c_2 - c_1)T^2 + \cdots \qquad \cdots \qquad (53)$$

বা $\quad \Delta C_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots \qquad \cdots \qquad (54)$

$a, b, c, \cdots$ প্রভৃতি ধ্রুবকসংখ্যা এবং $\alpha = a_2 - a_1$, $\beta = b_2 - b_1$, $\gamma = c_2 - c_1$ প্রভৃতি। (50) ও (54) নং সমীকরণকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots) dT$$

বা $\quad \Delta H_2 - \Delta H_1 = \alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\beta(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\gamma(T_2^3 - T_1^3) + \cdots \qquad \cdots \qquad (55)$

$T_1 = 0°K$ হলে, সেই উষ্ণতায় ΔH-কে $\Delta H°$ লিখে পাওয়া যাবে,

$$\Delta H - \Delta H° = \alpha T + \tfrac{1}{2}\beta T^2 + \tfrac{1}{3}\gamma T^3 + \cdots$$

বা $\Delta H = \Delta H° + \alpha T + \frac{1}{2}\beta T^2 + \frac{1}{3}\gamma T^3 + \cdots \qquad (56)$

শেষ অবস্থা নির্দেশক অন্ত প্রত্যয় 2 লেখা হল না।

উদাহরণ: 25°C উষ্ণতায় জলের সংঘটন তাপ −68·32 কিলোক্যালরি। 100°C উষ্ণতায় জলের সংঘটন তাপ কত হবে? $C_{P(H_2)} = 6{\cdot}95 - 0{\cdot}20 \times 10^{-3}T + 0{\cdot}48 \times 10^{-6}T^2$; $C_{P(O_2)} = 6{\cdot}5 + 1{\cdot}41 \times 10^{-3}T$ এবং $C_{P(H_2O)} = 7{\cdot}22 + 2{\cdot}37 \times 10^{-3}T + 0{\cdot}27 \times 10^{-6} T^2$ ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী প্রতি গ্রাম অণু।

বিক্রিয়া $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$, $\Delta H_{25°C} = -68{\cdot}32$ কিলোক্যালরি $= -68{,}320$ ক্যালরি।

$$\alpha = 7{\cdot}22 - 6{\cdot}95 - \tfrac{1}{2} \times 6{\cdot}5 = -2{\cdot}98$$
$$\beta = (2{\cdot}37 + 0{\cdot}20 - \tfrac{1}{2} \times 1{\cdot}41)10^{-3} = 1{\cdot}86 \times 10^{-3}$$
$$\gamma = (0{\cdot}27 - 0{\cdot}48)10^{-6} = -0{\cdot}21 \times 10^{-6}\text{।}$$

$T_1 = 298°K$ এবং $T_2 = 373°K$ ।

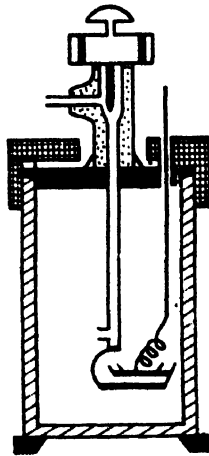
(55) নং সমীকরণ অনুসারে,

$$\Delta H_{373} = -68320 - 2\cdot98(373-298) + 1\cdot86\times10^{-3}\times (373^2-298^2) \quad -0\cdot21\times10^{-6} \quad (373^3-298^3)$$
$$= -68320 - 223\cdot6 + 93\cdot74 - 6\cdot49$$
$$= -68{,}456\cdot4 \text{ ক্যালরি}$$
$$= -68\cdot456 \text{ কিলোক্যালরি ।}$$

বন্ধনশক্তি ও বিক্রিয়া তাপ (Bond energy and heat of reaction)ঃ বন্ধনশক্তি বলতে একটি অণুর মধ্যে উপস্থিত একটি নির্দিষ্ট বন্ধনকে ছিন্ন করার এবং তার ফলে উৎপন্ন পরমাণু বা মূলকদ্বয়কে পরস্পরের থেকে পৃথক করার জন্য গড়ে প্রতি গ্রাম অণুর জন্য যে শক্তির প্রয়োজন হয় তাই বোঝায়। এক গ্রাম অণু মিথেনকে এক গ্রাম পরমাণু গ্যাসীয় কার্বন এবং চার গ্রাম পরমাণু হাইড্রোজেনে বিভক্ত করতে যে শক্তি লাগবে তার এক-চতুর্থাংশ হবে C–H বন্ধনশক্তি। বিভিন্ন অণুর পরমাণুতে বিয়োজনের জন্য বিয়োজন তাপ এবং সংঘটন তাপ নির্ণয় করে বিভিন্ন বন্ধনের শক্তি নির্ণয় করা সম্ভব। বাষ্পীভবন তাপ 125 কিলোক্যালরি প্রতি গ্রাম অণু ধরে পাউলিং (L. Pauling, 1940) কতকগুলি বন্ধনের শক্তি নির্ণয় করেন। দেখা যায় কয়েকটি ক্ষেত্রে বন্ধনশক্তি যৌগের প্রকৃতির উপরে নির্ভর করে। যেমন C=O বন্ধনশক্তি ফর্ম্যালডিহাইডে 142 কিলোক্যালরি, কিন্তু অন্য অ্যালডিহাইডে 149 কিলোক্যালরি এবং কিটোন, অ্যাসিড ও এস্টারের ক্ষেত্রে 152 কিলোক্যালরি।

তালিকা 2·3. বন্ধনশক্তি (কিলোক্যালরি/গ্রাম অণু)

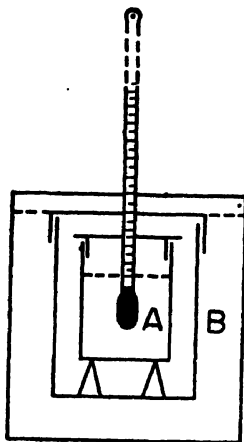
বন্ধন	শক্তি	বন্ধন	শক্তি	বন্ধন	শক্তি
H–H	103·4	N–H	83·7	O–O	118
C–C	58·6	O–H	110·2	N≡N	170
Cl–Cl	57·8	H–Br	87·3	C=C	100
C–H	87·3	C–N	48·6	C≡C	123

দহন তাপ ও প্রশমন তাপ মাপন (Measurement of heat of combustion and heat of neutralisation) : দহন তাপ মাপা হয় স্থির আয়তনে। মাপনের জন্য যে যন্ত্রটি ব্যবহৃত হয় তাকে **বম্‌ব্‌ ক্যালরিমিটার** (bomb calorimeter) বলে। এই ক্যালরিমিটারটি ইস্পাতের তৈরী, ভিতরের দেয়ালগুলি প্লাটিনাম দ্বারা আবৃত। এর ভিতরের আয়তন 400—500 মিলিলিটার। এর মুখে একটি স্ক্রু-ক্যাপ লাগানো থাকে, যার সাহায্যে যন্ত্রটিকে চাপনিরোধক (pressure tight) করা যায়।

চিত্র 2·2. বম্‌ব্‌ ক্যালরিমিটার

যে পদার্থের দহন তাপ নির্ণয় করতে হবে তার কিছুটা ওজন করে নিয়ে যন্ত্রের মধ্যবর্তী মূচিতে (crucible) রাখা হয় এবং যন্ত্রটির ভিতরে অক্সিজেন প্রবেশ করিয়ে 30 বায়ুমণ্ডল চাপ সৃষ্টি করা হয়। পরীক্ষাধীন নমুনায় প্রান্তদেশ নিমজ্জিত এমন একটি সরু তারের মধ্য দিয়ে বিদ্যুৎপ্রবাহ চালনা করে নমুনাটিতে অগ্নিসংযোগ করা হয়। একবার শুরু হলে প্রচুর তাপ মোচন করে বিক্রিয়াটি দ্রুত সমাপ্তির দিকে অগ্রসর হয়। যন্ত্রটি জলে নিমজ্জিত রাখা হয় এবং উষ্ণতা বৃদ্ধির পরিমাপ থেকে উদ্ভূত তাপের পরিমাণ হিসাব করা হয়। পুরো যন্ত্রটির তাপগ্রাহিতা পূর্বেই নির্ণয় করে নেওয়া হয়, হয় বৈদ্যুতিক পদ্ধতিতে অথবা জ্ঞাত দহন-তাপবিশিষ্ট কোন প্রমাণ পদার্থের (বেনজোয়িক অ্যাসিড) দহন ঘটিয়ে। জলসহ যন্ত্রটিকে

পারিপার্শ্বিক থেকে সযত্নে তাপনিরুদ্ধ করে রাখা হয়। এই পদ্ধতিতে খুব ভালো ফল পাওয়া যায়।

সংঘটন তাপ কিম্বা অপর বিক্রিয়াসমূহের তাপ দহনতাপের সাহায্যে হিসাব করে নির্ণয় করা হয়ে থাকে।

প্রশমন তাপ নির্ণয়ের জন্য **রুদ্ধতাপীয় ক্যালরিমিটার** (adiabatic calorimeter) ব্যবহার করা হয়। এই কালরিমিটারে একটি বহিরাবরণ

চিত্র 2·3. সরল ক্যালরিমিটার

থাকে। বহিরাবরণের (B) মধ্যে সাধারণত অ্যাসিড নেওয়া হয় এবং তাতে পরিমাণমত ক্ষার যোগ করে উদ্ভূত তাপের সাহায্যে ভিতরের ও বাইরের উষ্ণতা সমান রাখা হয়। যে অ্যাসিডের প্রশমন তাপ নির্ণয় করা প্রয়োজন তার নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবীভূত অবস্থায় ক্যালরিমিটারের (A) মধ্যে নেওয়া হয় এবং তার সংগে অতিদ্রুত প্রয়োজনীয় পরিমাণ ক্ষার দ্রবণ মিশ্রিত করা হয়। ভালো ফল লাভের জন্য উষ্ণতা বৃদ্ধি মাপা হয় রোধ থার্মোমিটারের সাহায্যে। এই পরিমাপের সাহায্যে উদ্ভূত তাপ হিসাব করা হয়।

পাঠিভিত্তিক প্রশ্নাবলী

1. সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে $27°C$ উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু হিলিয়াম গ্যাসের আয়তন 10 লিটার থেকে 90 লিটার করা হল। (*a*) আর্গে, (*b*) জুলে এবং (*c*) লিটার বায়ুমণ্ডলে প্রাপ্ত সর্বোচ্চ কাজের পরিমাণ হিসাব কর। [$5{\cdot}48 \times 10^{10}$; 5480 ; 54·05]

2. 600 গ্রাম মার্কারী বাষ্পকে $500°C$ উষ্ণতায় 6 বায়ুমণ্ডল থেকে 3 বায়ুমণ্ডল চাপে প্রতিবর্তী ভাবে প্রসারিত করা হল। মার্কারীর বাষ্পকে আদর্শ এবং এর আণবিক ওজন 200 ধরে প্রাপ্ত সর্বোচ্চ কাজের পরিমাণ হিসাব কর। [1.337×10^{11} আর্গ]

3. $27°C$ উষ্ণতায় দশ গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের আয়তন প্রতিবর্তী ভাবে 100 লিটার থেকে 1000 লিটারে বর্ধিত করলে কত তাপ শোষিত হবে ? [13818 ক্যা.]

4. $27°C$ উষ্ণতায় সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে 15 গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের আয়তন 100 লিটার থেকে 2000 লিটারে পরিবর্তিত করলে কত তাপ শোষিত হবে তা ক্যালরিতে হিসাব কর। [26970 ক্যা.]

5. 2 লিটার এক পরমাণুক আদর্শ গ্যাসের প্রতিবর্তী রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের ফলে চাপ 5 থেকে 1 বায়ুমণ্ডলে পরিবর্তিত হল। শেষ আয়তন হল 2·74 লিটার। কৃত কাজ হিসাব কর। [10·33 লি. অ্যা.]

6. এক পরমাণুক একটি আদর্শ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর আয়তন প্রতিবর্তী ও রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের দ্বারা দ্বিগুণ করা হল। প্রারম্ভিক চাপ ও উষ্ণতা যথাক্রমে 2 বায়ুমণ্ডল ও $25°C$ হলে শেষ চাপ ও উষ্ণতা কত হবে ? [0·063 অ্যা. ; $-85.7°C$]

7. একটি মণ্ডলে একটি নির্দিষ্ট পরিবর্তন দুইভাবে ঘটানো হল। প্রথম পথে শোষিত তাপ ও কাজ যথাক্রমে 10 কি. ক্যা. এবং 0 আর্গ এবং দ্বিতীয় পথে শোষিত তাপ ও কাজ যথাক্রমে 11 কি. ক্যা. এবং $0.5w_m$। w_m হল ঐ নির্দিষ্ট পরিবর্তনটি প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত হলে যে কাজ হত তাই। w_m-এর মান আর্গে হিসাব কর। [8.4×10^{10} আর্গ]

8. প্রারম্ভিক স্তরে উষ্ণতা $27°C$ এবং আয়তন 10 লিটার এরূপ একটি এক পরমাণুক আদর্শ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর রুদ্ধতাপীয় প্রসারণ ঘটানো হল দুইভাবে—(i) নিত্য চাপ 1 বায়ুমণ্ডলের বিপরীতে এবং (ii) শূন্য চাপের বিপরীতে। প্রতি ক্ষেত্রে শেষ আয়তন হল 20 লিটার। প্রতি ক্ষেত্রে কৃত কাজের পরিমাণ ক্যালরিতে এবং শেষ উষ্ণতা নির্ণয় কর। 1 লি. অ্যা. = 24·2 ক্যা.।

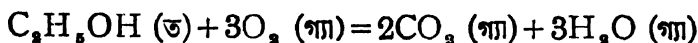
[(i) 242 ক্যা. ; $-54.3°C$; (ii) 0 ক্যা. ; $27°C$]

9. $25°C$ উষ্ণতায় 100 গ্রাম নাইট্রোজেন একটি পিস্টন দ্বারা 30 বায়ুমণ্ডল চাপে আবদ্ধ আছে। রুদ্ধতাপীয় অবস্থায় চাপ হঠাৎ কমিয়ে 10 বায়ুমণ্ডল করা হল। যদি স্থির আয়তনে নাইট্রোজেনের আণবিক তাপগ্রাহিতা 4·95 ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী হয়, তাহলে নাইট্রোজেনকে আদর্শ গ্যাস ধরে নিয়ে শেষ উষ্ণতা এবং সম্পূর্ণ প্রক্রিয়াটির ΔE নির্ণয় কর।

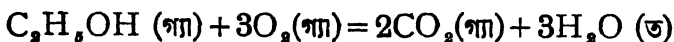
[$-31·3°C$; 995·1 ক্যা.]

[সংকেত : প্রক্রিয়াটি নিত্যচাপের বিপরীতে রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের সমতুল্য। রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের জন্য $C_V dT = -PdV$ সম্পর্কে P-কে ধ্রুবক ধরে সমাকলিত করতে হবে। $C_V(T_2 - T_1) = -P(V_2 - V_1)$। গ্যাসটি আদর্শ হওয়ায়, $V_2 = RT_2/P$ এবং $V_1 = RT_1/P_1$ হবে।]

10. $27°C$ উষ্ণতায় নিম্নোক্ত বিক্রিয়াটির স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপের মধ্যে পার্থক্য নির্ণয় কর।

$$C_2H_5OH\ (\text{ত}) + 3O_2\ (\text{গ্যা}) = 2CO_2\ (\text{গ্যা}) + 3H_2O\ (\text{গ্যা})$$

[1200 ক্যা.]

11. $0°C$ উষ্ণতায় নিম্নোক্ত বিক্রিয়াটির স্থিরচাপে বিক্রিয়া তাপ এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপের মধ্যে পার্থক্য নিরূপণ কর।

$$C_2H_5OH\ (\text{গ্যা}) + 3O_2(\text{গ্যা}) = 2CO_2(\text{গ্যা}) + 3H_2O\ (\text{ত})$$

[-1092 ক্যা.]

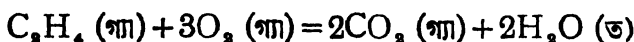
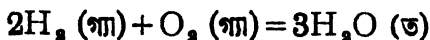
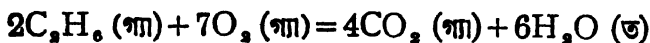
12. নিচে প্রদত্ত উপাত্তসমূহ অবলম্বন করে C_2H_4 (গ্যা) + H_2 (গ্যা) = C_2H_6 (গ্যা) বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া তাপ $25°C$ উষ্ণতায় নির্ণয় কর। $25°C$ উষ্ণতায়,

$$C_2H_4\ (\text{গ্যা}) + 3O_2\ (\text{গ্যা}) = 2CO_2\ (\text{গ্যা}) + 2H_2O\ (\text{ত})$$

$\Delta H = -337·3$ কি. ক্যা.

$$2H_2\ (\text{গ্যা}) + O_2\ (\text{গ্যা}) = 3H_2O\ (\text{ত})$$

$\Delta H = -136·6$ কি. ক্যা.

$$2C_2H_6\ (\text{গ্যা}) + 7O_2\ (\text{গ্যা}) = 4CO_2\ (\text{গ্যা}) + 6H_2O\ (\text{ত})$$

$\Delta H = -745·6$ কি. ক্যা.

[$-32·8$ কিলোক্যালরি]

13. $25°C$ উষ্ণতায় ইথেনের দহন তাপ $-372·82$ কিলোক্যালরি এবং গ্যাসীয় কার্বন ডাই অক্সাইড ও তরল জলের সংঘটন তাপ যথাক্রমে

$-94{\cdot}05$ কিলোক্যালরি ও $-68{\cdot}32$ কিলোক্যালরি। $25°C$ উষ্ণতায় ইথেনের সংঘটন তাপ নির্ণয় কর। [$-20{\cdot}24$ কি. ক্যা.]

14. $25°C$ উষ্ণতায় হীরার দহন তাপ 94,480 ক্যালরি (মোচন) এবং ঐ একই উষ্ণতায় গ্রাফাইটের দহন তাপ 94,000 ক্যালরি (মোচন)। $25°C$ উষ্ণতায় হীরার গ্রাফাইটে পরিবর্তনের তাপ নির্ণয় কর।

[480 ক্যা. (মোচন)]

15. প্রতি গ্রাম অণু CuO-কে HCl দ্বারা প্রশমনের জন্য প্রশমন তাপ পাওয়া যায় 15,270 ক্যালরি এবং অনার্দ্র $CuCl_2$-এর (লঘু) দ্রবীভবন তাপ 11,080 ক্যালরি। CuO-এর সংঘটন তাপ 37,160 ক্যালরি, জলের সংঘটন তাপ 68,360 ক্যালরি এবং H_2, Cl_2 ও জলের থেকে লঘু HCl-এর সংঘটন তাপ 39,315 ক্যালরি। মৌল থেকে অনার্দ্র $CuCl_2$-এর সংঘটন তাপ নির্ণয় কর। [51,620 ক্যা.]

16. N_2, H_2 এবং NH_3-এর স্থির চাপে আণবিক তাপগ্রাহিতা হল, $C_{N_2} = 6{\cdot}5 + 0.001T$ ক্যা./ডিগ্রী ; $C_{H_2} = 6{\cdot}5 + 0{\cdot}0009T$ ক্যা./ডিগ্রী এবং $C_{NH_3} = 8{\cdot}04 + 0{\cdot}007T$ ক্যা./ডিগ্রী।

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া তাপ (ΔH) $200°C$ উষ্ণতায় $-24{\cdot}0$ কিলোক্যালরি হলে $25°C$ উষ্ণতায় ΔH নির্ণয় কর।

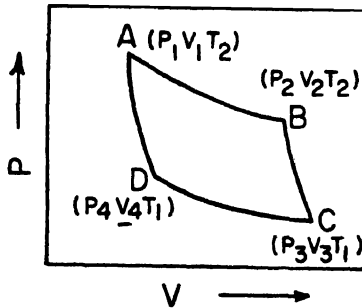
[$-22{\cdot}11$ কি. ক্যা.]

তৃতীয় অধ্যায়

তাপগতিবিদ্যা : দ্বিতীয় সূত্র

(Thermodynamics : Second Law)

চক্রীয় ক্রিয়া (Cyclic process) : যে প্রক্রিয়ার শেষে মণ্ডল প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে সেই প্রক্রিয়াকে চক্রীয় ক্রিয়া বলা হয়।

কার্নো চক্র (Carnot's cycle) : কার্নো (S. Carnot, 1824) তাপকে কাজে রূপান্তরিত করার জন্য যে ইঞ্জিনের পরিকল্পনা করেন তা হল একটি ওজনহীন ঘর্ষণহীন পিস্টন দ্বারা একটি চোঙের মধ্যে আবদ্ধ এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাস। এই ইঞ্জিন সম্পূর্ণ কল্পিত। এই ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা নির্ণয়ের জন্য তিনি কল্পিতভাবে এই ইঞ্জিন নিয়ে পরপর চারটি প্রক্রিয়া সংঘটিত করান। এমনভাবে এই প্রক্রিয়াগুলি সংঘটিত হয় যার ফলে ইঞ্জিনটি শেষের প্রক্রিয়ার শেষে প্রারম্ভিক অবস্থা প্রাপ্ত হয় এবং এইসকল প্রক্রিয়ার ফলে ইঞ্জিনের নিজস্ব কোন পরিবর্তন হয় না। ফলে চার স্তরে

চিত্র 3·1. কার্নো চক্রের সূচক চিত্র

বিভক্ত এই সমগ্র প্রক্রিয়াটি একটি চক্রীয় ক্রিয়া হয়। চারটি প্রক্রিয়া হল— সমতাপীয় প্রতিবর্তী প্রসারণ, রুদ্ধতাপীয় প্রতিবর্তী প্রসারণ, সমতাপীয় প্রতিবর্তী সংনমন এবং রুদ্ধতাপীয় প্রতিবর্তী সংনমন। মণ্ডলটির প্রারম্ভিক অবস্থান যদি A হয় এবং B, C, D প্রভৃতি দ্বিতীয়, তৃতীয়, চতুর্থ প্রভৃতি অবস্থান হয়, তাহলে বিভিন্ন অবস্থানে ইঞ্জিনের চাপ, আয়তন, উষ্ণতা (P, V, T) স্থিতিমাপসমূহকে P-V **সূচক চিত্রে** (indicator diagram) নির্দেশিত মত দেখানো যায়। সমতাপীয় প্রতিবর্তী প্রসারণ

ঘটানোর জন্য ইঞ্জিনকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরলপূর্ণ একটি বড় পাত্রে ডুবিয়ে ধীরে ধীরে পিস্টন সরিয়ে চাপ কমানো হয়। প্রসারণের ফলে যে কাজ হবে তার জন্য প্রয়োজনীয় তাপ পাওয়া যাবে পাত্রের তরল থেকে। ফলত পাত্রের উষ্ণতা সামান্য হ্রাস পাবে। কিন্তু প্রসারণ প্রতিবর্তী হওয়ায়, প্রতি স্তরে এত কম উষ্ণতা হ্রাস ঘটবে যে পাত্রের তরলের বিরাট আয়তনে তার কোন প্রভাব লক্ষিত হবে না। এক্ষেত্রে এই তরলপূর্ণ বড় পাত্রকে তাপের **উৎস** (source) বলা হয়। প্রতিবর্তী সমতাপীয় সংনমন ঘটানো হয় একইভাবে। এক্ষেত্রে বাইরের পাত্রের উষ্ণতা মণ্ডলের উষ্ণতা অপেক্ষা কম থাকে। সংনমনের ফলে ইঞ্জিনের উপরে যে কাজ করা হয় তার ফলস্বরূপ ইঞ্জিন কিছু তাপ ছেড়ে দেয়। এই তাপ বাইরের পাত্র গ্রহণ করে। এইজন্য এই পাত্রকে **গ্রাহক** বা **সিংক** বলা হয়। মণ্ডলকে তাপ-অন্তরক দ্বারা আবৃত করে রুদ্ধতাপীয় প্রসারণ ও সংনমন ঘটানো হয়।

প্রথম প্রক্রিয়ায় লব্ধ কাজ $w_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\cdots$ (1)

এই কাজ উৎস থেকে গৃহীত তাপ Q_2-এর সমান।

দ্বিতীয় প্রক্রিয়ার কাজ $w_2 = -C_V(T_1 - T_2)$ $\cdots$ (2)

তৃতীয় প্রক্রিয়ার কাজ $w_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$ $\cdots$ (3)

চতুর্থ প্রক্রিয়ার কাজ $w_4 = -C_V(T_2 - T_1)$ $\cdots$ (4)

লক্ষণীয় যে, $w_2 = -w_4$। সমগ্র চক্রীয় ক্রিয়ার জন্য কাজ

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \cdots \quad (5)$$

দ্বিতীয় ও চতুর্থ প্রক্রিয়া রুদ্ধতাপীয় হওয়ায়

$$T_1 V_3^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ বা } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} \quad \cdots \quad (6)$$

এবং $T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1}$ বা $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1}$ $\cdots$ (7)

(6) ও (7) নম্বর সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{V_2}{V_3}=\frac{V_1}{V_4} \quad \text{বা} \quad \frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4} \qquad \cdots \qquad (8)$$

সুতরাং $w=RT_2\, ln\, \frac{V_2}{V_1}-RT_1\, ln\, \frac{V_3}{V_4}$

$$=R(T_2-T_1)\, ln\, \frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots \qquad (9)$$

কার্নো ইঞ্জিন Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে w পরিমাণ কাজ করে। অতএব এই ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা (η) হবে,

$$\eta=\frac{w}{Q_2}=\frac{R(T_2-T_1)\, ln\, V_2/V_1}{RT_2\, ln\, V_2/V_1}=\frac{T_2-T_1}{T_2} \quad \cdots \qquad (10)$$

কার্নো চক্র প্রতি স্তরে প্রতিবর্তী হওয়ায় এর কর্মক্ষমতা হবে **সর্বাধিক**। লক্ষণীয় যে $T_2-T_1 < T_2$ হওয়ায় $\eta < 1$ হবে। কেবলমাত্র $T_1=0°A$ হলে, অর্থাৎ সিংকের উষ্ণতা $0°A$ হলে, $\eta=1$ হবে। সেক্ষেত্রে $w=Q_2$। অর্থাৎ সমগ্র তাপ সম্পূর্ণভাবে কাজে রূপান্তরিত হবে। আবার $T_2=T_1$ হলে $\eta=0$ হবে। সেক্ষেত্রে গৃহীত তাপের কোন অংশই কাজে রূপান্তরিত হবে না। T_2-T_1 যত বেশি হবে, অর্থাৎ উৎস ও গ্রাহকের মধ্যে উষ্ণতার পার্থক্য যত বেশি হবে, কর্মক্ষমতা ততই বেশি হবে।

দ্বিতীয় সূত্রের প্রয়োজনীয়তা (Necessity of the second law)ঃ তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র থেকে আমরা জানতে পারি যে শক্তি সৃষ্টি করা যায় না। ফলত কোন এক প্রকার শক্তির বিনিময়ে সমপরিমাণ অপর কোন শক্তি পাওয়া যাবে। কিন্তু কোন প্রক্রিয়া, রাসায়নিক বা ভৌত যাই হোক না কেন, সংঘটিত হবে কিনা সে বিষয়ে প্রথম সূত্র থেকে কিছুই জানা যায় না। যেমন বিভিন্ন উষ্ণতাবিশিষ্ট দুটি ধাতব দণ্ডকে পাশাপাশি রাখলে উচ্চতর উষ্ণতাবিশিষ্ট দণ্ড থেকে তাপ কম উষ্ণতাবিশিষ্ট দণ্ডের দিকে প্রবাহিত হবে কিনা তা প্রথম সূত্র থেকে জানা যায় না। যা জানা যায় তা হল এই যে এরূপ প্রবাহ হলে উচ্চতর উষ্ণতাবিশিষ্ট দণ্ড কর্তৃক বর্জিত তাপ নিম্নতর উষ্ণতাবিশিষ্ট দণ্ড কর্তৃক গৃহীত তাপের সমান হবে। তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র থেকে কোন প্রক্রিয়া সংঘটিত হবে কিনা তা বোঝা যায়। পরন্তু তাপের কাজে রূপান্তর সম্পর্কে যে বিধিনিষেধ আছে তাও দ্বিতীয় সূত্র থেকে জানা যায়।

স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া (Spontaneous process) **:** যে সব প্রক্রিয়া বহিঃস্থ সহায়তা ব্যতীত সংঘটিত হয় তাদের **স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া** বলা হয়। উঁচু থেকে নিচুতে তরলের প্রবাহিত হওয়া, উষ্ণদেহ থেকে ঠাণ্ডা দেহে তাপের সঞ্চালন, উচ্চ থেকে নিম্নচাপে গ্যাসের প্রসারণ, গ্যাসের ব্যাপন প্রভৃতি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার উদাহরণ। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার একটি বৈশিষ্ট্য এই যে মণ্ডল এই প্রক্রিয়ার দ্বারা তাপগতিক সাম্যাবস্থার দিকে অগ্রসর হয়। যেমন কোন গ্যাসকে শূন্যের বিপরীতে প্রসারিত করলে যতক্ষণ না সর্বত্র চাপ সমান হয় ততক্ষণ পর্যন্ত গ্যাসের অণুসমূহ আধারের মধ্যে পরিব্যাপ্ত হতে থাকে, অথবা উষ্ণতা যতক্ষণ না সমান হয় ততক্ষণ পর্যন্ত উষ্ণদেহ থেকে ঠাণ্ডাদেহে তাপ প্রবাহিত হয়। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার আর একটি বৈশিষ্ট্য এই যে এই প্রক্রিয়া যেভাবে সংঘটিত হয় ঠিক তেমনি আপনাআপনি কখনো বিপরীতমুখে সংঘটিত হয় না, অর্থাৎ **স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া সর্বক্ষেত্রেই অপ্রতিবর্তী**। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার ফলে মণ্ডলের বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায়। বিপরীতমুখে প্রক্রিয়াটি সংঘটিত করার অর্থ মণ্ডলের শৃংখলা বৃদ্ধি করা। শৃংখলা আপনাআপনি বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয় না। এইজন্যই এই প্রক্রিয়াসমূহ অপ্রতিবর্তী। সাধারণভাবে স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটে এমন প্রক্রিয়াকে বিশেষ শর্ত প্রয়োগ করে অবশ্য প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত করা যায় এবং বিশেষ শর্তে সেই প্রক্রিয়াকে বিপরীতমুখেও প্রতিবর্তী ভাবে চালনা করা যায়। শূন্যের বিপরীতে প্রসারিত গ্যাসের উপর চাপ বৃদ্ধি করে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়ে আনা সম্ভব। এর ফলে মণ্ডলের উপরে কিছু কাজ করা হবে যার ফলে তাপের উদ্ভব হবে এবং গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পাবে। এই তাপকে কোন ভাবে কাজে রূপান্তরিত করতে পারলে গ্যাসের প্রারম্ভিক অবস্থা ফিরে আসে। কিন্তু বাস্তবক্ষেত্রে দেখা যায় যে কোথাও (মণ্ডলে বা তার পরিপার্শ্বে) কোন পরিবর্তন না ঘটিয়ে তাপকে সম্পূর্ণ কাজে রূপান্তরিত করা যায় না। ফলে ঠিক আগের অবস্থা আর ফিরে আসে না। সুতরাং স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়াগুলি অপ্রতিবর্তী।

তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র (The second law of Thermodynamics) **:** তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের বিভিন্ন **ভাষ্য** নিচে দেওয়া হল।

এমন কোন তাপ-ইঞ্জিন তৈরী করা সম্ভব নয় যা সমগ্র কার্যকরী মণ্ডলের অবস্থার কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটিয়ে এবং সম্পূর্ণ চক্রীয়ভাবে কাজ করে

কোন বস্তু থেকে তাপ শোষণ করে সেই তাপকে সম্পূর্ণভাবে কাজে পরিণত করতে পারে।

অথবা, সমতাপীয় চক্রীয় ক্রিয়ার দ্বারা তাপকে কাজে পরিণত করা সম্ভব নয়।

অথবা, তাপ আপনাআপনি ঠাণ্ডাদেহ থেকে উষ্ণদেহের দিকে প্রবাহিত হতে পারে না।

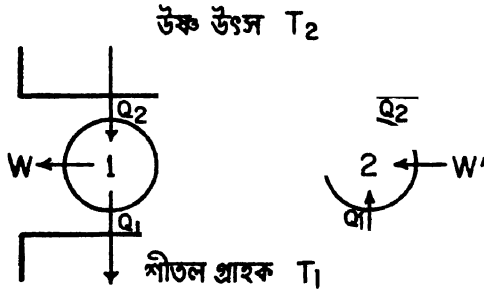
অথবা, কোন বস্তুকে মণ্ডলের নিম্নতম উষ্ণতার চেয়ে কম উষ্ণতায় ঠাণ্ডা করে কাজ পাওয়া সম্ভব নয়।

দ্বিতীয় প্রকারের অবিরাম গতি (Perpetual motion of the second kind)**:** দ্বিতীয় প্রকারের অবিরাম গতি হল কোন শক্তিক্ষয় না করে কাজ পাওয়া এবং তা অসম্ভব। ধরা যাক মহাসমুদ্রে ভাসমান একটি জাহাজের উষ্ণতা পারিপার্শ্বিক জলরাশির উষ্ণতা অপেক্ষা সামান্য কম রাখা হল। তাহলে বাইরের জল থেকে তাপ জাহাজে প্রবেশ করবে, সেই তাপকে জাহাজ চালানোর কাজে ব্যয় করলে প্রোপেলার এবং জলের ঘর্ষণের ফলে সেই তাপ আবার জলে ফিরে যাবে এবং জাহাজের উষ্ণতা প্রারম্ভিক উষ্ণতাস্তরে নেমে যাবে। তখন আবার জল থেকে তাপ জাহাজে প্রবেশ করবে, ইত্যাদি। একে বলা হয় দ্বিতীয় প্রকারের অবিরাম গতি। বাস্তবে দেখা যায় যে জলের চেয়ে কম উষ্ণতায় জাহাজ রেখে কাজ পাওয়া যায় না। দ্বিতীয় প্রকারের অবিরাম গতি তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী।

কার্নোর উপপাদ্য (Carnot's theorem)**:** দুটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার মধ্যে কার্যরত সব প্রতিবর্তী তাপ-ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা একই হবে।—এই হল কার্নোর প্রথম উপপাদ্য। এই উপপাদ্য অনুসারে ইঞ্জিনে কি বস্তু আছে অথবা ইঞ্জিন কিভাবে কাজ করে তার উপর ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা নির্ভর করে না। এই কর্মক্ষমতা কেবলমাত্র উৎস ও গ্রাহকের উষ্ণতার উপর নির্ভর করে।

প্রমাণ: 1 ও 2 নম্বর দ্বারা চিহ্নিত দুটি তাপ-ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা বিভিন্ন ধরা যাক, কিন্তু উভয় ইঞ্জিনই একই দুটি উষ্ণতার মধ্যে ক্রিয়াশীল। ধরা যাক প্রতি চক্রে 1 নম্বর ইঞ্জিন T_2 উষ্ণতায় উৎস থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে, তার মধ্যে W পরিমাণকে কাজে রূপান্তরিত করে এবং $Q_2 - W = Q_1$ পরিমাণ তাপ T_1 উষ্ণতায় গ্রাহককে ফিরিয়ে দেয় এবং 2 নম্বর

ইঞ্জিন T_2 উষ্ণতায় Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে, কিন্তু কাজ করে W' পরিমাণ এবং T_1 উষ্ণতায় গ্রাহককে ফিরিয়ে দেয় $Q_2 - W' = Q_1$ পরিমাণ তাপ।

চিত্র 3·2. কার্নোর উপপাদ্যের প্রমাণ

এখন দুটি ইঞ্জিনকে একত্র এমনভাবে সংযুক্ত করা যাক যাতে 1 নম্বর ইঞ্জিন অভ্যগ্র দিকে কাজ করে, কিন্তু 2 নম্বর প্রত্যগ্র দিকে কাজ করে। ইঞ্জিন দুটি প্রতিবর্তী হওয়ায় এরূপ করা সম্ভব। 1 নম্বর ইঞ্জিন T_2 উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ করে T_1 উষ্ণতায় তাপ বর্জন করবে, কিন্তু 2 নম্বর ইঞ্জিন T_1 উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ করে T_2 উষ্ণতায় তাপ বর্জন করবে। তাহলে,

	ইঞ্জিন 1	ইঞ্জিন 2
T_2 উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ =	$+Q_2$	$-Q_2$
কৃত কাজ =	$+W$	$-W'$
T_1 উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ =	$-Q_1$	$+Q_1'$

কোনরূপ পরিবর্তন না ঘটিয়ে দুটি ইঞ্জিনকে একটি পূর্ণ চক্রীয় ক্রিয়া শেষে প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরিয়ে আনলে পাওয়া যাবে,

T_1 উষ্ণতায় তাপ গ্রহণ $= Q_1' - Q_1$ এবং কৃত কাজ $= W - W'$।

যেহেতু $Q_1 = Q_2 - W$ এবং $Q_1' = Q_2 - W'$, অতএব

$$Q_1' - Q_1 = W - W'\text{।}$$

সুতরাং ইঞ্জিনদ্বয় কর্তৃক গৃহীত নীট তাপ তাদের দ্বারা কৃত নীট কাজের সমান, অর্থাৎ এক্ষেত্রে সম্পূর্ণ তাপ কাজে রূপান্তরিত হবে। এই সিদ্ধান্ত

দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী। অতএব দুটি ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা এক্ষেত্রে একই হবে।

কার্নোর দ্বিতীয় উপপাদ্য : একই প্রাথমিক ও শেষ উষ্ণতার মধ্যে কার্যরত প্রতিবর্তী ইঞ্জিন অপেক্ষা অপর কোন ইঞ্জিন অধিক কর্মক্ষম নয়। এই হল কার্নোর দ্বিতীয় উপপাদ্য।

প্রমাণ : দুটি ইঞ্জিন নেওয়া হল 1 এবং 2। 1 অপ্রতিবর্তী এবং 2 প্রতিবর্তী। যদি সম্ভব হয়, ধরা যাক, 1-এর কর্মক্ষমতা 2 অপেক্ষা বেশি ($\eta_1 > \eta_2$)। এর অর্থ এই যে উৎস থেকে একই পরিমাণ তাপ (Q_2) গ্রহণ করে 1 নম্বর ইঞ্জিন যে কাজ (W) করবে, 2 নম্বর ইঞ্জিন কাজ (W') করবে তার চেয়ে কম। তাহলে গ্রাহকে পরিত্যক্ত তাপের পরিমাণ হবে 1 নম্বর ইঞ্জিনের ক্ষেত্রে $Q_2 - W$ এবং 2 নম্বর ইঞ্জিনের ক্ষেত্রে $Q_2 - W'$। যেহেতু $\eta_1 > \eta_2$, সুতরাং $W > W'$,

অর্থাৎ $Q_2 - W < Q_2 - W'$।

এবার ইঞ্জিন দুটিকে পরস্পর বিপরীতভাবে একত্র সংবদ্ধ করে একটি চক্রীয় ক্রিয়া অনুষ্ঠিত করা যাক। ধরা যাক 1 নম্বর ইঞ্জিন অভ্যগ্র ক্রিয়া এবং 2 নম্বর ইঞ্জিন প্রত্যগ্র ক্রিয়া সম্পাদন করে। তাহলে 1 নম্বর ইঞ্জিন উৎস থেকে তাপ নেবে Q_2 পরিমাণ, কাজ করবে W পরিমাণ এবং গ্রাহকে তাপ ছাড়বে $Q_2 - W$ পরিমাণ। 2 নম্বর ইঞ্জিন গ্রাহক থেকে তাপ নেবে $Q_2 - W'$ পরিমাণ, কাজ করবে $-W'$ এবং উৎসে তাপ ছাড়বে Q_2 পরিমাণ। মোট প্রাপ্ত কাজ হবে $W - W'$ এবং গ্রাহকের তাপহ্রাস হবে $(Q_2 - W') - (Q_2 - W) = W - W'$; অর্থাৎ তাপহ্রাসের পরিমাণ ও লব্ধ কাজের পরিমাণ সমান হবে। এর অর্থ হল নিম্নতর উষ্ণতায় গ্রাহক থেকে তাপ নিয়ে একত্র সংবদ্ধ ইঞ্জিনদ্বয় নিজেদের কোন পরিবর্তন না ঘটিয়ে, সেই তাপকে সম্পূর্ণভাবে কাজে রূপান্তরিত করবে। এই বক্তব্য তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের পরিপন্থী। সুতরাং প্রতিবর্তী ইঞ্জিন অপেক্ষা অপ্রতিবর্তী ইঞ্জিন কখনই অধিক কর্মক্ষম হবে না।

তাপগতিক উষ্ণতা ক্রম (Thermodynamic scale of temperature) **:** 1848 সালে লর্ড কেলভিন দেখান যে আদর্শ কার্নো ইঞ্জিনের সাহায্যে উষ্ণতাকে শক্তি-রূপান্তরের পরিমাপক হিসাবে সংজ্ঞায়িত করা যায় এবং এইভাবে প্রাপ্ত উষ্ণতাক্রম কোন বিশেষ পদার্থের প্রকৃতির উপরে

নির্ভরশীল হবে না। দুটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার মধ্যে কর্মরত সকল প্রতিবর্তী ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা দুটি উষ্ণতার অপেক্ষক মাত্র এবং এই কর্মক্ষমতা ইঞ্জিনে ব্যবহৃত যে কোন পদার্থের প্রকৃতি-নিরপেক্ষ হওয়ায় (কার্নো চক্র দ্রষ্টব্য),

$$\frac{W}{Q_1}=f(\theta_1, \theta_2) \tag{11}$$

হবে। এখানে θ_1 ও θ_2 উষ্ণতার মধ্যে কর্মরত একটি কার্নো ইঞ্জিন Q_1 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে W পরিমাণ কাজ করে। Q_2 যদি বাতিল তাপের পরিমাণ হয়, $W=Q_1-Q_2$ হওয়ায় পাওয়া যাবে,

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=f(\theta_1, \theta_2)$$

বা $$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{1}{1-f(\theta_1, \theta_2)}=F(\theta_1, \theta_2) \quad \cdots \tag{12}$$

F অপর কোন অপেক্ষক।

যথাক্রমে (θ_1, θ_2), (θ_2, θ_3) এবং (θ_1, θ_3) উষ্ণতাজোড়ের মধ্যে কর্মরত তিনটি প্রতিবর্তী ইঞ্জিন কল্পনা করা যাক। তাপ রাশিগুলি যথাক্রমে Q_1, Q_2 এবং Q_3 হলে পাওয়া যাবে,

$$\frac{Q_1}{Q_2}=F(\theta_1, \theta_2) \quad \cdots \quad \cdots \tag{12a}$$

$$\frac{Q_2}{Q_3}=F(\theta_2, \theta_3) \quad \cdots \quad \cdots \tag{12b}$$

এবং $$\frac{Q_1}{Q_3}=F(\theta_1, \theta_3) \quad \cdots \quad \cdots \tag{12c}$$

(12a) ও (12b) সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{Q_1}{Q_3}=F(\theta_1, \theta_2)\times F(\theta_2, \theta_3)\text{।}$$

সুতরাং $F(\theta_1, \theta_3)=F(\theta_1, \theta_2)\times F(\theta_2, \theta_3)$।

এই সম্পর্ক পেতে হলে $F(\theta_1, \theta_2)=\psi(\theta_1)/\psi(\theta_2)$ হবে (ψ অপর কোন অপেক্ষক)। অতএব

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\psi(\theta_1)}{\psi(\theta_2)} \tag{13}$$

যদি $\theta_1 > \theta_2$ হয়, তাহলে $Q_1 > Q_2$ এবং $\psi(\theta_1) > \psi(\theta_2)$ হবে, অর্থাৎ $\psi(\theta)$ হবে এমন একটি অপেক্ষক যার মান θ-মান বৃদ্ধির সংগে সংগে ক্রমাগত বেড়ে চলবে। $\psi(\theta)$-এর মান যদি τ হয়, তাহলে হবে

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\tau_1}{\tau_2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (13a)$$

এই সমীকরণ কোন বিশেষ পদার্থের প্রকৃতির উপরে নির্ভরশীল নয়। সুতরাং এই সমীকরণ অনুসারে সংজ্ঞায়িত উষ্ণতাক্রম কোন ক্রিয়াশীল পদার্থের প্রকৃতির উপরে নির্ভরশীল হবে না। এই উষ্ণতাক্রমকে বলা হয় **তাপগতিক উষ্ণতাক্রম**। এই ক্রমে 0° হবে সেই উষ্ণতা যে উষ্ণতায় ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা হবে 1, অর্থাৎ $Q_2=0$, এবং $Q_1=W$, কারণ 0°-ই হল কল্পনা করা যায় এমন সর্বনিম্ন উষ্ণতা। এর চেয়ে কম উষ্ণতায় ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা 1-এর বেশি হবে এবং Q_2 ঋণাত্মক হবে দ্বিতীয় সূত্রানুসারে যা অসম্ভব। ডিগ্রীর পরিমাপ হিসাবে প্রমাণ চাপে জলের হিমাংক ও স্ফুটনাংকের ব্যবধানের একশোভাগের এক ভাগকে 1° ধরা হয়। এই পরিমাপ $^\circ C$ বা $^\circ A$-এর অনুরূপ।

আদর্শ গ্যাস সমন্বিত কার্নো ইঞ্জিনের ক্ষেত্রে (T_1 ও T_2 উষ্ণতার মধ্যে)

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (13b)$$

$(13a)$ ও $(13b)$ সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{\tau_1}{\tau_2}=\frac{T_1}{T_2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (13c)$$

সুতরাং যখন $\tau_2=0$, $T_2=0$। অর্থাৎ $0^\circ K$ (তাপগতিক উষ্ণতা) $=0^\circ A$।

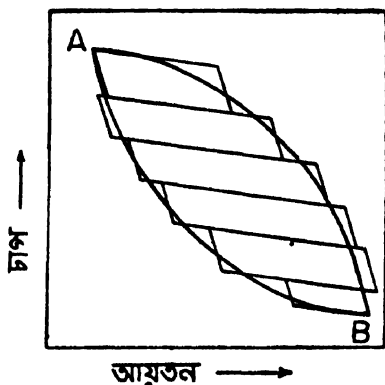
এইভাবে তাপগতিক উষ্ণতাক্রম সম্পূর্ণ প্রতিষ্ঠিত হয়। লর্ড কেলভিনের নামানুসারে এই ক্রমে উষ্ণতা $^\circ K$-তে ($K=$ কেলভিন) প্রকাশিত হয়।

এনট্রপি (Entropy) : একটি প্রতিবর্তী কার্নো ইঞ্জিন T_2 উষ্ণতায় উৎস থেকে Q_2 পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে এবং T_1 উষ্ণতায় Q_1 পরিমাণ তাপ বর্জন করে, অর্থাৎ T_1 উষ্ণতায় গৃহীত তাপের পরিমাণ $-Q_1$।

সুতরাং কৃত কাজ W হবে $Q_2-(-Q_1)$ বা Q_2+Q_1-এর সমান। অতএব (10) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\frac{Q_2+Q_1}{Q_2}=\frac{T_2-T_1}{T_2} \qquad \cdots \qquad (14)$$

বা $$\frac{Q_2}{T_2}+\frac{Q_1}{T_1}=0 \qquad \cdots \qquad (15)$$

যে কোন প্রতিবর্তী চক্রীয় ক্রিয়াকে বহুসংখ্যক কার্নো চক্রের সমষ্টিরূপে কল্পনা করা যায়। যেমন ABA দ্বারা নির্দেশিত চক্রকে চিত্রে দেখানো মত অনেকগুলি সমতাপীয় ও রুদ্ধতাপীয় লেখে বিভক্ত করা যায়। A থেকে

চিত্র 3·3. কার্নো চক্রের সমষ্টিরূপে যে কোন চক্রীয় ক্রিয়া

শুরু করে কার্নো চক্রগুলি অবলম্বন করে B পর্যন্ত গিয়ে আবার একইভাবে A-তে ফিরে এলে দেখা যাবে যে ABA-এর মধ্যবর্তী রেখাসমূহ পরস্পর বাতিল হয়ে যায় এবং পূর্ণ চক্র ABA পাওয়া যায়। প্রতিটি কার্নো চক্রের জন্য Q/T পদদ্বয়ের সমষ্টি 0 হওয়ায় ABA চক্রের জন্যও Q/T পদসমূহের সমষ্টি 0 হবে। প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় গৃহীত তাপকে Q_r লিখলে, গাণিতিকভাবে,

$$\sum_{\text{চক্র}} \frac{Q_r}{T}=0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (16)$$

যেহেতু যে কোন চক্রকে বহুসংখ্যক ক্ষুদ্র কার্নো চক্রে বিভক্ত করা যায়, অতএব Q_r-কে ক্ষুদ্র তাপ q_r দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়। অর্থাৎ

$$\frac{q_r}{T}=0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (17)$$

চক্র

ABA চক্রকে দুভাগে ভাগ করা যায়—A থেকে B এবং B থেকে A। সেক্ষেত্রে

$$\sum_{\text{চক্র}} \frac{q_r}{T} = \sum_{A \to B} \frac{q_r}{T} + \sum_{B \to A} \frac{q_r}{T} = 0 \qquad \cdots \qquad (18)$$

A থেকে B-তে বহুসংখ্যক প্রতিবর্তী পথে যাওয়া সম্ভব। প্রতিবারই আবার একই প্রতিবর্তী পথ BA অবলম্বন করে A-তে ফিরে আসা যায়। প্রতিক্ষেত্রেই (18) নং সমীকরণ প্রযোজ্য হওয়ায় এবং দ্বিতীয় সমাহারটির মান একই হওয়ায় প্রতিক্ষেত্রেই প্রথম সমাহারের মানও একই হবে, অর্থাৎ সমাহারটি কেবলমাত্র মণ্ডলের A ও B অবস্থার উপর নির্ভরশীল হবে, A থেকে B-তে যাবার পথের উপর নির্ভরশীল হবে না। এই কারণে (18) নং সমীকরণের দুটি সমাহার পদের প্রত্যেককে একটি অবস্থা-অপেক্ষক S-দ্বারা প্রকাশ করা যায়। S-কে এনট্রপি বলা হয়। এটি একটি বস্তুমাত্রিক ধর্ম। এখন লেখা যায়,

$$\sum_{A \to B} \frac{q_r}{T} = S_B - S_A = \Delta S \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (19)$$

S_A এবং S_B যথাক্রমে A ও B অবস্থায় মণ্ডলের এনট্রপি। q_r অত্যণুক প্রতিবর্তী সমতাপীয় স্তরে গৃহীত তাপ হওয়ায়,

$$dS = \frac{q_r}{T} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (20)$$

dS হল অত্যণুক সমতাপীয় ক্রিয়ায় এনট্রপি অপেক্ষক S-এর আনুষঙ্গিক বৃদ্ধি। এনট্রপিকে সহজে সংজ্ঞায়িত করা যায় না বলে কোন প্রক্রিয়ার ফলে এনট্রপি বৃদ্ধি dS-এর সংজ্ঞা নিরূপণ করা হয় (20) নং সমীকরণ থেকে। **কোন প্রক্রিয়ার এনট্রপি বৃদ্ধি dS হবে সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে গৃহীত তাপ q_r ও যে উষ্ণতায় এই তাপ গৃহীত হয় সেই পরম উষ্ণতা T-এর অনুপাত মাত্র, অর্থাৎ q_r/T।** কোন প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় এনট্রপির বৃহৎ পরিবর্তন, ΔS, নির্ণয় করা যায় (19) নং সমীকরণ থেকে।

কোন মণ্ডলের এনট্রপি ঐ মণ্ডলের অবস্থার উপর সম্পূর্ণভাবে নির্ভরশীল হওয়ায় A থেকে B অবস্থায় পরিবর্তনের ফলে এনট্রপি বৃদ্ধি ΔS একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ $S_B - S_A$-এর সমান হবে। স্বভাবতই পরিবর্তন প্রতিবর্তী বা অপ্রতিবর্তী উভয় ভাবেই সংঘটিত হতে পারে। কিন্তু $S_B - S_A$ অর্থাৎ

ΔS নির্দিষ্ট হওয়ায় উভয়ক্ষেত্রেই এর মান A এবং B-এর মধ্যে সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত বিভিন্ন স্তরের q_r/T পদসমূহের সমাহারের সমান হবে। অপ্রতিবর্তী স্তরসমূহের q/T পদসমূহের সমষ্টি কখনই নির্দিষ্ট হবে না, পরন্তু A থেকে B-তে পরিবর্তনের পথের উপর নির্ভরশীল হবে।

এনট্রপি কোন মণ্ডলের বস্তুমাত্রিক ধর্ম। কারণ কোন মণ্ডলের মধ্যস্থিত বস্তুকে যে অনুপাতে বৃদ্ধি করা যায় সেই অনুপাতে q_r-এরও বৃদ্ধি ঘটে এবং ফলত ΔS-এরও বৃদ্ধি ঘটে। এনট্রপি বস্তুমাত্রিক ধর্ম হওয়ায় কোন মণ্ডলের বিভিন্ন অংশের এনট্রপির পরিবর্তনের যোগফল মণ্ডলের সমগ্র এনট্রপি পরিবর্তনের সমান হবে।

এনট্রপি মণ্ডলের একমানবিশিষ্ট (single-valued) অপেক্ষক হওয়ায় আন্তরশক্তি পরিবর্তন dE-এর ন্যায় এনট্রপি পরিবর্তন dS-ও হবে যথার্থ বিভেদক।

প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy change in a reversible process) **:** চক্রীয় ক্রিয়ার শেষে যেহেতু কোন মণ্ডল তার প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে, অতএব এইরূপ চক্রীয় ক্রিয়ার ফলে যে এনট্রপি পরিবর্তন হবে তা শূন্য হবে। অর্থাৎ

$$\sum_{\text{চক্র}} \frac{q_r}{T} = 0 \tag{21}$$

এই এনট্রপি পরিবর্তন মণ্ডলের ক্রিয়াশীল বস্তু, অর্থাৎ মণ্ডলস্থিত সকল পদার্থের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। যে কোন প্রতিবর্তী ক্রিয়ার কোন স্তরে মণ্ডল যে q_r/T পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে তা আসে পারিপার্শ্বিক থেকে। সুতরাং প্রতি স্তরে মণ্ডলের যে পরিমাণ এনট্রপি বৃদ্ধি হবে, পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি ঠিক সেই পরিমাণ কমে যাবে। সুতরাং যে কোন প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় মণ্ডল ও তার পারিপার্শ্বিকের মোট এনট্রপি পরিবর্তন শূন্য হবে। অতএব যে কোন চক্রীয় ক্রিয়ায় মণ্ডল বা তার পারিপার্শ্বিকের এনট্রপির কোন নীট পরিবর্তন হবে না।

অপ্রতিবর্তী ক্রিয়ায় এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy change in an irreversible process) **:** প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় সর্বাধিক কাজ পাওয়া যায়। কার্নো চক্র সম্পূর্ণ প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত হওয়ায় কার্নো ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা হবে সর্বাধিক। কার্নো চক্রে বা যে কোন প্রতিবর্তী চক্রে কোন একটি

বা একাধিক স্তর যদি অপ্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত হয়, তাহলে ইঞ্জিনের কর্মক্ষমতা সর্বাধিক হবে না। সেক্ষেত্রে হবে

$$\frac{Q_2+Q_1}{Q_2} < \frac{T_2-T_1}{T_2}, \text{ কারণ কর্মক্ষমতা} = \frac{T_2-T_1}{T_2} \qquad (22)$$

Q_2 হল T_2 উষ্ণতায় গৃহীত তাপ এবং $-Q_1$ হল T_1 উষ্ণতায় বর্জিত তাপ। ইঞ্জিনের কার্যকালীন উষ্ণতার সীমা T_1 থেকে T_2। (Q_2+Q_1) কৃত কাজের পরিমাণ এবং অপ্রতিবর্তী হওয়ায় এই কাজ প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় লব্ধ কাজের চেয়ে কম।

সাধারণভাবে একটি চক্রীয় ক্রিয়া ABA-কে দুই ভাবে ভাগ করা যায়—A থেকে B এবং B থেকে A। ধরা যাক A থেকে B ক্রিয়া অপ্রতিবর্তী এবং এই স্তরে T_2 উষ্ণতায় মোট গৃহীত তাপ Q_{ir} এবং B থেকে A ক্রিয়া প্রতিবর্তী এবং এই স্তরে T_1 উষ্ণতায় বর্জিত তাপ $-Q_r$। তাহলে

$$\frac{Q_{ir}+Q_r}{Q_{ir}} < \frac{T_2-T_1}{T_2}$$

বা $$\frac{Q_{ir}}{T_2}+\frac{Q_r}{T_1} < 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (23)$$

বা $$\sum_{A\to B}\frac{q_{ir}}{T}+\sum_{B\to A}\frac{q_r}{T} < 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (24)$$

Q/T পদকে $\sum q/T$ লেখা হল। আবার

$$\sum_{B\to A}\frac{q_r}{T} = S_A - S_B \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (25)$$

$S_A = A$ অবস্থায় এনট্রপি-মান এবং $S_B = B$ অবস্থায় এনট্রপি-মান। অতএব

$$\sum_{A\to B}\frac{q_{ir}}{T} + S_A - S_B < 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (26)$$

বা $$S_B - S_A - \sum_{A\to B}\frac{q_{ir}}{T} > 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (27)$$

বা $S_B - S_A > \sum_{A \to B} \frac{q_{ir}}{T}$ ... (28)

দেখা যাচ্ছে যে $\sum_{A \to B} q_{ir}/T$ মণ্ডলের প্রকৃত এনট্রপি বৃদ্ধি অপেক্ষা কম।

এখন অপ্রতিবর্তী $A \to B$ স্তরে পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি পরিবর্তন হিসাব করা যাক। এই এনট্রপি নির্ণয় করার জন্য পারিপার্শ্বিককে প্রতিবর্তী ভাবে মূল অবস্থায় ($B \to A$) ফিরিয়ে নিয়ে যাওয়া হয়। এই অবস্থায় যে এনট্রপি পরিবর্তন হবে তা ($A \to B$) স্তরে যে এনট্রপি পরিবর্তন হয়েছিল তার সমান কিন্তু বিপরীত। B অবস্থা থেকে A অবস্থায় ফিরিয়ে নিয়ে যাওয়ার জন্য মণ্ডলের বিভিন্ন স্তরে ঠিক ঠিক উষ্ণতায় বিভিন্ন q_{ir} পরিমাণ তাপ যোগ করা হয় প্রতিবর্তী ভাবে। এর ফলে পারিপার্শ্বিক পূর্বে যে পরিমাণ তাপ ছেড়েছিল তা ফিরে পেয়ে মূল A অবস্থা প্রাপ্ত হবে। সুতরাং পারিপার্শ্বিকের মূল অবস্থায় ফিরে আসার জন্য অর্থাৎ $B \to A$ ক্রিয়ার জন্য এনট্রপি বৃদ্ধি হবে $\sum_{A \to B} q_{ir}/T$। অতএব $A \to B$ অপ্রতিবর্তী ক্রিয়ার ফলে পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি পরিবর্তন হয়েছিল $-\sum_{A \to B} q_{ir}/T$।

এখন $A \to B$ প্রক্রিয়ার জন্য পাওয়া গেল,

মণ্ডলের এনট্রপি বৃদ্ধি $= S_B - S_A$

পারিপার্শ্বিকের এনট্রপি বৃদ্ধি $= -\sum_{A \to B} \frac{q_{ir}}{T}$

মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের একত্রে এনট্রপি বৃদ্ধি $= S_B - S_A - \sum_{A \to B} \frac{q_{ir}}{T} = \Delta S$।

(27) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে এই ΔS শূন্য অপেক্ষা বড়। এর অর্থ এই যে **অপ্রতিবর্তী ক্রিয়ায় মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের সম্মিলিত এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটবে।**

ABA চক্রটির দ্বিতীয় স্তরে $B \to A$ প্রক্রিয়াটি প্রতিবর্তী হওয়ায় এই স্তরে মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের সম্মিলিত এনট্রপির কোন পরিবর্তন হবে না। সুতরাং $A \to B$ স্তর অপ্রতিবর্তী হওয়ায় মোট চক্রীয় ক্রিয়ার শেষে মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের সম্মিলিত এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটবে। চক্রটি পুরোপুরি অপ্রতিবর্তী হলেও এই সম্মিলিত এনট্রপি বাড়বে। অতএব দেখা যাচ্ছে যে কোন

অপ্রতিবর্তী ক্রিয়ায়, অথবা সম্পূর্ণ বা আংশিকভাবে অপ্রতিবর্তী কোন চক্রীয় ক্রিয়ায় মণ্ডল ও তার পারিপার্শ্বিকের সম্মিলিত এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটবে।

প্রাকৃতিক ঘটনাবলী স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হয় এবং স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়াগুলি অপ্রতিবর্তী হওয়ায় প্রকৃতিতে ঘটমান প্রক্রিয়াগুলির ক্ষেত্রে মণ্ডল ও পারিপার্শ্বিকের সম্মিলিত এনট্রপি সর্বদাই বৃদ্ধি পায়।

চক্রীয় ক্রিয়ায় এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy change in a cyclic process) : পূর্বেই দেখান হয়েছে যে, যে কোন প্রতিবর্তী ক্রিয়ায়

$$\sum_{\text{চক্র}} \frac{q_r}{T} = 0,$$

অর্থাৎ চক্রের বিভিন্ন স্তরে যে বিভিন্ন q_r পরিমাণ তাপ মণ্ডল কর্তৃক গৃহীত হয় তাকে ঠিক ঠিক উষ্ণতা দ্বারা ভাগ করে ভাগফলের সমাহার করলে সমাহারটি শূন্য হবে। প্রতিবর্তী চক্রীয় ক্রিয়ায় প্রতিটি স্তর অত্যণুকভাবে সংঘটিত হওয়ায় $\sum q_r/T$-কে $\int dq_r/T$ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়। সুতরাং যে কোন চক্রীয় ক্রিয়ায়

$$\oint \frac{dq_r}{T} = 0 \quad \cdots \quad \cdots \quad (29)$$

$\oint$ সম্পূর্ণ চক্রের জন্য সমাকলন নির্দেশক। dq_r/T সংজ্ঞানুসারে এনট্রপির অত্যণুক বৃদ্ধি dS-এর সমান হওয়ায়,

$$\oint dS = 0 \quad \cdots \quad \cdots \quad (30)$$

অতএব যে কোন প্রতিবর্তী চক্রীয় ক্রিয়ায় সম্পূর্ণ চক্রের জন্য মণ্ডলের এনট্রপির কোন হ্রাসবৃদ্ধি ঘটবে না।

দশা পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তন (Change of entropy accompanying phase change) : কঠিনের গলন, তরলের বাষ্পীভবন, বাষ্পের ঘনীভবন, কেলাসের আকার পরিবর্তন প্রভৃতি দশার পরিবর্তন সূচিত করে। এই পরিবর্তনগুলি প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত করা যায় এবং পরিবর্তন ঘটার সময়ে সর্বদাই দুটি দশা সাম্যাবস্থায় থাকে। এরূপ ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ পরিবর্তনের জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয় তা হল দশা-পরিবর্তনের

লীন তাপ (latent heat)। যেমন গলনের সময়ে এই তাপ গলন তাপ, বাষ্পীভবনের সময়ে এই তাপ বাষ্পীভবন তাপ। এই তাপ সাধারণত এক গ্রামের জন্য বা এক গ্রাম অণুর জন্য হিসাব করা হয়। এক গ্রাম অণু কঠিনের প্রতিবর্তী ভাবে সম্পূর্ণ গলনের জন্য T উষ্ণতায় ΔH_f পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হলে এনট্রপির বৃদ্ধি, ΔS_f, হবে $\Delta H_f/T$-এর সমান। এই এনট্রপি বৃদ্ধিকে ঐ উষ্ণতায় কঠিনের **গ্রাম আণবিক গলন-এনট্রপি** (molar entropy of fusion) বলা হয়। একইভাবে গ্রাম আণবিক বাষ্পীভবন-এনট্রপি $\Delta S_v = \Delta H_v/T$ হবে। এইভাবে যে কোন দশা থেকে অপর দশায় উত্তরণের ফলে এনট্রপির বৃদ্ধি নির্ণয় করা যাবে। দশা পরিবর্তন চাপের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় এনট্রপি বৃদ্ধি উল্লেখ করার সময়ে চাপের উল্লেখ করতে হবে।

উদাহরণ ঃ প্রমাণ চাপে $100°C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবন লীন তাপ 539 ক্যালরি প্রতি গ্রাম। 10 গ্রাম অণু জলের সম্পূর্ণ বাষ্পীভবনের ফলে এনট্রপির কি পরিমাণ বৃদ্ধি হবে নির্ণয় কর।

জলের আণবিক ওজন 18 হওয়ায় 10 গ্রাম অণু জল হবে 180 গ্রাম জলের সমান। 180 গ্রাম জলের জন্য মোট তাপ প্রয়োজন হবে 180×539 ক্যালরি। বাষ্পীভবন উষ্ণতা $T = 100°C = 273 + 100 = 373°K$।

$\therefore$ এনট্রপি বৃদ্ধি $\Delta S = \dfrac{180 \times 539}{373} = 260{\cdot}1$ ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী।

আদর্শ গ্যাসের এনট্রপি পরিবর্তন (Entropy changes of an ideal gas) ঃ অত্যণুক সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়

$$\delta q = dE + \delta w \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (31)$$

q, E এবং w যথাক্রমে গৃহীত তাপ, আন্তর শক্তি এবং কৃত কাজের সূচক। আদর্শ গ্যাসের প্রতিবর্তী প্রসারণের ক্ষেত্রে কাজ হবে PdV ; $P=$ চাপ এবং $dV=$ আয়তনের বৃদ্ধি। সেক্ষেত্রে

$$\delta q = dE + PdV \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (32)$$

ধ্রুবক উষ্ণতা T দ্বারা ভাগ করে পাওয়া যায়

$$\frac{\delta q}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} \qquad (33)$$

$\delta q/T$ এনট্রপি বৃদ্ধি dS-এর সমান। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আন্তর শক্তি আয়তনের উপর নির্ভরশীল না হওয়ায়, এক গ্রাম অণুর জন্য dE হবে $C_V dT$-এর সমান। C_V = স্থির আয়তনে আণবিক তাপগ্রাহিতা। আবার এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে $PV = RT$ হওয়ায় $P/T = R/V$ হবে, R = গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক। এই তথ্যগুলি (33) নং সমীকরণে কাজে লাগিয়ে পাওয়া যায়, এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের প্রসারণের জন্য,

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (34)$$

C_V-কে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরে (34) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$S = C_V lnT + RlnV + S_0 \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (35)$$

S_0 হল সমাকলন ধ্রুবক। সরাসরি তাপগতিক পদ্ধতি প্রয়োগ করে এই ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা সম্ভব নয়।

V-কে RT/P দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে (35) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\begin{aligned} S &= C_V lnT + RlnR + RlnT - RlnP + S_0 \\ &= (C_V + R)\, lnT - RlnP + S_0' \\ &= C_P lnT - RlnP + S_0' \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (36) \end{aligned}$$

কারণ $C_V + R = C_P$। $RlnR + S_0 = S_0'$ = ধ্রুবক।

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের প্রারম্ভিক P_1, V_1, T_1 স্থিতিমাপসমূহকে শেষ স্থিতিমাপসমূহ P_2, V_2, T_2-তে পরিবর্তিত করলে এনট্রপি বৃদ্ধি, ΔS, (35) নং সমীকরণ থেকে নিচের মত হিসাব করা যাবে।

$$S_1 = C_V lnT_1 + RlnV_1 + S_0$$
$$S_2 = C_V lnT_2 + RlnV_2 + S_0$$
$$\therefore \quad S_2 - S_1 = \Delta S = C_V ln\frac{T_2}{T_1} + Rln\frac{V_2}{V_1} \qquad \cdots \quad (37)$$

S_1 এবং S_2 যথাক্রমে প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থায় মণ্ডলের এনট্রপি।

(36) নং সমীকরণ থেকে একইভাবে পাওয়া যায়,

$$\Delta S = C_P ln\frac{T_2}{T_1} - Rln\frac{P_2}{P_1} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (38)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট আয়তনে উষ্ণতা পরিবর্তনের ফলে এনট্রপি বৃদ্ধি ΔS_V পাওয়া যাবে (37) নং সমীকরণ থেকে,

$$\Delta S_V = C_V ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (39)$$

একই পরিবর্তনের ক্ষেত্রে আয়তনের পরিবর্তে চাপকে নির্দিষ্ট রাখলে, (38) নং সমীকরণ অনুসারে পাওয়া যাবে,

$$\Delta S_P = C_P ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (40)$$

এবং যদি পরিবর্তন কেবলমাত্র সমতাপীয় হয়, তাহলে (37) ও (38) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\Delta S_T = R\ ln \frac{V_2}{V_1} = -R\ ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \ldots \quad (41)$$

উপরের এনট্রপি বৃদ্ধির সমীকরণগুলি এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। যদি n গ্রাম অণু গ্যাস নেওয়া যায় তাহলে এনট্রপি বৃদ্ধি পাওয়া যাবে ডানদিকের রাশিগুলির প্রত্যেককে n দ্বারা গুণ করে।

উদাহরণ (i) : $57°C$ উষ্ণতায় 25 গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের আয়তন সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে 150 লিটার থেকে 900 লিটারে পরিবর্তিত করলে এনট্রপির যে পরিবর্তন ঘটবে তা হিসাব কর।

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1954—অনূদিত)

(41) নং সমীকরণের ডানদিককে n দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$\Delta S_T = nRln\ V_2/V_1 = 2{\cdot}303\ nR\ \log V_2/V_1$$

এখানে $n = 25$ গ্রাম অণু; $R = 2$ ক্যালরি ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$; $V_1 = 150$ লিটার এবং $V_2 = 900$ লিটার। সুতরাং এনট্রপির বৃদ্ধি (ΔS_T) হবে,

$$\Delta S_T = 2{\cdot}303 \times 25 \times 2 \log 900/150 = 89{\cdot}6 \text{ ক্যালরি ডিগ্রী}^{-1}।$$

উদাহরণ (ii) : 1 বায়ুমণ্ডল চাপে $27°C$ উষ্ণতায় রক্ষিত 5 গ্রাম অণু জলকে শেষ পর্যন্ত $227°C$ উষ্ণতায় সম্পূর্ণ বাষ্পে পরিণত করা হল। জলীয় বাষ্প আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে ধরে নিয়ে এই পরিবর্তনের ফলে এনট্রপির মোট পরিবর্তন হিসাব কর। [জলের তাপগ্রাহিতা =

1 ক্যালরি/গ্রাম ; জলীয় বাষ্পের তাপগ্রাহিতা = 0·40 ক্যালরি/গ্রাম ; $100^\circ C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবন লীন তাপ = 540 ক্যালরি/গ্রাম।]

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1972—অনূদিত)

ধ্রুবক চাপে (1 বায়ুমণ্ডল) $27^\circ C$ অর্থাৎ $(27+273)=300^\circ A$ উষ্ণতায় রক্ষিত 5 গ্রাম অণু জলকে $227^\circ C$ অর্থাৎ $500^\circ A$ উষ্ণতায় 5 গ্রাম অণু বাষ্পে পরিণত করার জন্য একটি ত্রিস্তর প্রক্রিয়া সম্পন্ন করা প্রয়োজন। সমগ্র প্রক্রিয়ার এনট্রপি পরিবর্তন এই তিনটি স্তরের এনট্রপি পরিবর্তনের যোগফলের সমান হবে।

(i) 5 গ্রাম অণু জলের উষ্ণতা $27^\circ C\ (=300^\circ A)$ থেকে প্রতিবর্তী ভাবে $100^\circ C\ (=373^\circ A)$-এ পরিবর্তিত করা হল। এনট্রপি বৃদ্ধি ΔS_i হবে,

$$\Delta S_i = \int_{300}^{373} dq/T$$

জলের আণবিক তাপগ্রাহিতা C হলে, $dq = CdT$, সুতরাং C-কে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরে, আণবিক এনট্রপি পরিবর্তন হবে,

$$\Delta S_i' = \int_{300}^{373} \frac{CdT}{T} = C\int_{300}^{373} \frac{dT}{T} = C\ ln\frac{373}{300}$$

$$= 18 \times 2{\cdot}303 \log \frac{373}{300}$$

$$= 3{\cdot}922 \text{ ক্যা./ডিগ্রী/গ্রাম অণু}$$

[জলের আণবিক ওজন = 18]।

$$\therefore\quad \Delta S_i = 5\Delta S_i' = 5 \times 3{\cdot}922 = 19{\cdot}61 \text{ ক্যা./ডিগ্রী।}$$

(ii) $100^\circ C$ উষ্ণতায় 5 গ্রাম অণু জলকে প্রতিবর্তী ভাবে 5 গ্রাম অণু বাষ্পে পরিণত করা হল। এই স্তরে এনট্রপি বৃদ্ধি (ΔS_{ii}) হবে,

$$\Delta S_{ii} = 5 \times 18 \times 540/373 = 130{\cdot}3 \text{ ক্যা./ডিগ্রী।}$$

(iii) 5 গ্রাম অণু বাষ্পের উষ্ণতাকে $100^\circ C$ থেকে প্রতিবর্তী ভাবে $227^\circ C$ পর্যন্ত বৃদ্ধি করা হল। এনট্রপি বৃদ্ধি (ΔS_{iii}) হবে,

$$\Delta S_{iii} = nC_p ln\ \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 5 \times 18 \times 0{\cdot}40 \times 2{\cdot}303 \log 500/373$$

$$= 10{\cdot}55 \text{ ক্যা./ডিগ্রী।}$$

$\therefore$ মোট এনট্রপি বৃদ্ধি $\Delta S = \Delta S_{i} + \Delta S_{ii} + \Delta S_{iii}$

$$= 19{\cdot}61 + 130{\cdot}3 + 10{\cdot}55$$

$$= 160{\cdot}5 \text{ ক্যা./ডিগ্রী।}$$

মিশ্রণের ফলে এনট্রপির পরিবর্তন (Entropy change of mixing) : কয়েকটি প্রকোষ্ঠে বিভক্ত একটি পাত্রের মধ্যে কয়েকটি আদর্শ গ্যাসকে প্রবিষ্ট করানো হল—প্রতি প্রকোষ্ঠে এক একটি গ্যাস থাকে এমন ভাবে। গ্যাসগুলির পরস্পরকে প্রভাবিত করার কোন ক্ষমতা নেই ধরা যাক। গ্যাসগুলিকে মিশিয়ে দিলে উষ্ণতা ও সমগ্র আয়তনের কোন পরিবর্তন হয় না ধরে নিলে মিশ্রণের ফলে এনট্রপির বৃদ্ধি নিচের মত হিসাব করা যাবে।

i-প্রকারের গ্যাসের গ্রাম অণুসংখ্যা n_i এবং এই গ্যাসের দ্বারা অধিকৃত আয়তন v_i হলে, মিশ্রণের পূর্বে সবগুলি গ্যাসের সম্মিলিত এনট্রপি (S) হবে, (35) নং সমীকরণ অনুসারে,

$$S = \sum n_i \left(C_V \ln T + R \ln v_i + S_0\right) \qquad \cdots \quad (42)$$

পাত্রটির মধ্যেকার পার্টিশনগুলি অপসারিত করলে গ্যাসগুলি মিশ্রিত হয়ে পড়বে এবং পাত্রের সমগ্র আয়তন V ধরলে, মিশ্রণের পরে সবগুলি গ্যাসের সম্মিলিত এনট্রপি (S') হবে,

$$S' = \sum n_i \left(C_V \ln T + R \ln V + S_0\right) \qquad \cdots \quad (43)$$

পৃথকীকৃত অবস্থায় গ্যাসগুলির চাপ সমান হলে,

$$\frac{v_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \qquad \cdots \quad (44)$$

হবে। n এবং x_i যথাক্রমে সমগ্র গ্রাম অণুসংখ্যা এবং i-প্রকার গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশ। (42) ও (44) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$S = \sum n_i \left(C_V \ln T + R \ln x_i + R \ln V + S_0\right) \quad \cdots \quad (45)$$

(43) ও (45) নং সমীকরণ থেকে মিশ্রণের ফলে এনট্রপির বৃদ্ধি ($\Delta S_m = S' - S$) পাওয়া যায়,

$$\Delta S_m = S' - S = -R \sum n_i \ln x_i \qquad \cdots \quad (46)$$

মিশ্রণের গ্রাম অণুসংখ্যা n হওয়ায় প্রতি গ্রাম অণু মিশ্রণের জন্য এনট্রপির বৃদ্ধি (ΔS_m) হবে,

$$\Delta S_m = -R \sum \frac{n_i}{n} \ln x_i = -R \sum x_i \ln x_i \qquad \cdots \quad (47)$$

x_i একের কম হওয়ায় $\ln x_i$ সবসময়েই ঋণাত্মক হবে, ফলে ΔS_m সবসময়েই ধনাত্মক হবে। সুতরাং দুই বা তদধিক গ্যাসের মিশ্রণের ফলে মণ্ডলের এনট্রপি বৃদ্ধি পাবে। দেখানো যায় যে (47) নং সমীকরণ যে কোন আদর্শ দ্রবণ বা তরল মিশ্রণের ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য।

এনট্রপি ও বিশৃংখলা (Entropy and disorder) : স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়াসমূহে বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায়। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়াগুলি অপ্রাতিবর্তী ভাবে সংঘটিত হয়। এই ধরনের প্রক্রিয়ায় এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে। প্রাতিবর্তী ভাবে সংঘটিত বিক্রিয়াগুলির ক্ষেত্রেও দেখানো যায় যে যেখানে এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে সেখানেই মণ্ডলের বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায়। যেমন দুটি গ্যাসের মিশ্রণের ফলে মণ্ডলের বিশৃংখলা এবং এনট্রপি দুইই বৃদ্ধি পায়। দশা পরিবর্তনের সময়েও দেখা যায় যে এনট্রপি ও বিশৃংখলা একসংগে বাড়ে। কঠিন অবস্থায় আণবিক বিন্যাসের শৃংখলা সবচেয়ে বেশি, গ্যাসীয় অবস্থায় সবচেয়ে কম এবং তরল অবস্থায় মাঝামাঝি। সুতরাং কঠিন থেকে তরলে বা তরল থেকে গ্যাসে রূপান্তরে বিশৃংখলা বৃদ্ধি পায়। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে মণ্ডলের বিশৃংখলা ও তার এনট্রপির মধ্যে কোনপ্রকার সম্পর্ক আছে, অর্থাৎ কোন মণ্ডলের এনট্রপি ঐ মণ্ডলের বিশৃংখলার পরিমাপক।

উষ্ণতার সংগে এনট্রপির পরিবর্তন (Variation of entropy with temperature) : গ্যাসের প্রসারণের ক্ষেত্রে প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়

$$\delta q = dE + PdV \qquad \cdots \quad (48)$$

সংজ্ঞানুসারে $\delta q = TdS$ হওয়ায়

$$TdS = dE + PdV \qquad \cdots \quad (49)$$

বা $$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \cdots \quad (50)$$

আবার

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad \cdots \quad (51)$$

$(\partial E/\partial T)_V = C_V$ হওয়ায় (50) ও (51) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \qquad \cdots \quad (52)$$

অর্থাৎ স্থির আয়তনে,

$$dS_V = C_V \frac{dT}{T} = C_V dlnT \quad \cdots \quad (53)$$

সমাকলন করে পাওয়া যায়,

$$(S - S_0)_V = \int_0^T C_V dlnT \quad \cdots \quad (54)$$

S এবং S_0 যথাক্রমে T° এবং $0^\circ K$ উষ্ণতায় মণ্ডলের এনট্রপি। C_V-কে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরলে (39) নং সমীকরণ পাওয়া যাবে।

এনথ্যালপির সংজ্ঞা থেকে ব্যাসকলন দ্বারা নিত্যচাপে পাওয়া যায়

$$dH_P = dE_P + PdV = TdS_P \quad \cdots \quad (55)$$

$$\text{বা} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{T} \quad \cdots \quad (56)$$

উপরের ন্যায় অগ্রসর হয়ে এবং $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ মনে রেখে সহজেই পাওয়া যায়,

$$dS_P = C_P dlnT \quad \cdots \quad (57)$$

নিত্যচাপে সমাকলিত করে পাওয়া যাবে,

$$(S - S_0)_P = \int_0^T C_P dlnT \quad \cdots \quad (58)$$

$$\text{বা} \quad (S_2 - S_1)_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dlnT \quad \cdots \quad (59)$$

C_P-কে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরলে (59) নং সমীকরণ (40) নং সমীকরণে রূপান্তরিত হয়।

নিত্যচাপে নির্দিষ্ট উষ্ণতান্তরে এনট্রপির পরিবর্তন নির্ণয় করার জন্য (59) নং সমীকরণ ব্যবহার করা হয়। $\int_{T_1}^{T_2} C_P dlnT$-এর মান নির্ণয় করা যায় C_P-lnT লেখ অঙ্কিত করে। T_1 এবং T_2 উষ্ণতার মধ্যে লেখদ্বারা সীমাবদ্ধ ক্ষেত্রের পরিমাণই হবে $\int_{T_1}^{T_2} C_P dlnT$।

C_P-কে উষ্ণতার অপেক্ষকরূপে ধরলে সেই অপেক্ষকের মান বসিয়েও (59) নং সমীকরণের সমাকলন করা যায়। যেমন, ধরা যাক,

$$C_P = a + bT + cT^2 + \cdots \qquad \cdots \quad (60)$$

তাহলে $\Delta S_P = (S_2 - S_1)_P$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT + \cdots \right) dT$$

$$= a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \quad \cdots \quad (61)$$

চাপ ও আয়তনের সংগে এনট্রপির পরিবর্তন (Variation of entropy with pressure and volume) ঃ (49) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$PdV = TdS - dE$$

$$\text{বা } P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \qquad \cdots \quad (62)$$

উষ্ণতা স্থির রাখা হল। (62) নং সমীকরণকে স্থির আয়তনে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \cdot \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V . \partial T} \qquad \cdots \quad (63)$$

(52) নং সমীকরণকে লেখা যায় নিচের মত,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (64)$$

আয়তনের সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T . \partial V} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial T . \partial V} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (65)$$

dS এবং dE উভয়েই যথার্থ বিভেদক হওয়ায়

$\partial^2 S/\partial T.\partial V = \partial^2 S/\partial V.\partial T$ এবং $\partial^2 E/\partial T.\partial V = \partial^2 E/\partial V.\partial T$ হবে। (63) ও (65) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (66)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV=RT$ হওয়ায়

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V}$$

হবে সুতরাং সেক্ষেত্রে

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{R}{V} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (67)$$

হবে। যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে $(\partial P/\partial T)_V$ পরিমাপযোগ্য হওয়ায় $(\partial S/\partial V)_T$, অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় আয়তনের সংগে এনট্রপির পরিবর্তনের হার পরিমাপযোগ্য হবে।

সংজ্ঞানুসারে, এনথ্যালপি $H=E+PV$। এই সমীকরণকে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$dH=dE+PdV+VdP$$

$$=TdS+VdP, \text{ কারণ } dE+PdV=\delta q=TdS \quad \cdots \quad (68)$$

স্থির উষ্ণতায় (68) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$V=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T-T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \qquad \cdots \quad (69)$$

এই সমীকরণকে স্থির চাপে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial^2 H}{\partial P.\partial T}-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T-T\frac{\partial^2 S}{\partial P.\partial T} \qquad \cdots \quad (70)$$

(68) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \qquad \cdots \quad (71)$$

চাপের সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{\partial^2 H}{\partial T.\partial P}=T\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial P} \qquad \cdots \quad (72)$$

dH এবং dS উভয়েই যথার্থ বিভেদক হওয়া $\partial^2 H/\partial T.\partial P=\partial^2 H/\partial P.\partial T$

এবং $\partial^2 S/\partial T.\partial P = \partial^2 S/\partial P.\partial T$ হবে। (70) ও (72) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad (73)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad \cdots \quad (74)$$

সুতরাং সেক্ষেত্রে হবে

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P}।$$

$(\partial V/\partial T)_P$ যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে পরিমাপযোগ্য হওয়ায় $(\partial S/\partial P)_T$, অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় চাপের সংগে এনট্রপির পরিবর্তনের হারও পরিমাপযোগ্য হবে। (66) ও (73) নং সমীকরণ দুটি ম্যাক্সওয়েলের সম্পর্কসমূহের (Maxwell's relations) মধ্যে দুটি।

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে $C_P - C_V$ ($C_P - C_V$ for a real gas) :

$$PdV = TdS - dE$$

বা $$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

ম্যাক্সওয়েল সম্পর্ক $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad \cdots \quad (75)$$

প্রথম সূত্রের (24) নং সমীকরণে দেখানো হয়েছে যে সাধারণভাবে

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left[1 + \frac{1}{P}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \quad \cdots \quad (76)$$

(76) নং সমীকরণ যে কোন সমসত্ত্ব মণ্ডলের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য—মণ্ডল গ্যাস, তরল বা কঠিন যাই হোক না কেন। (75) নং সমীকরণ থেকে $(\partial E/\partial V)_T$-এর মান পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad \cdots \quad \cdots \quad (77)$$

এই মান (76) নং সমীকরণে বসালে পাওয়া যায়,

$$C_P - C_V = P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[1 + \frac{T}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - 1\right]$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \cdots \quad \cdots \quad (78)$$

(78) নং সমীকরণ $C_P - C_V$-এর সাধারণ সমীকরণ। $(\partial V/\partial T)_P$ এবং $(\partial P/\partial T)_V$ উভয়েই পরিমাপযোগ্য।

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT$ হওয়ায়,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \text{ এবং } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{T}$$

সুতরাং $\quad C_P - C_V = TR^2/PV = TR^2/RT = R \quad \cdots \quad (79)$

কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে $C_P - C_V \neq R$। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে অবস্থার যে সমীকরণ ব্যবহার করা হবে, সেইমত ফল পাওয়া যাবে। যেমন যে গ্যাস ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ সমীকরণ মেনে চলে, তার ক্ষেত্রে

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V - b\right) = RT$$

বা $\quad P = \dfrac{RT}{V-b} - \dfrac{a}{V^2}$

বা $\quad \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \dfrac{R}{V-b} \quad \cdots \quad \cdots \quad (80)$

বা $\quad T\left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \dfrac{RT}{V-b} = P + \dfrac{a}{V^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (81)$

আবার $\quad PV = RT - \dfrac{a}{V} + bP + \dfrac{ab}{V^2}$

বা $\quad V = \dfrac{RT}{P} - \dfrac{a}{PV} + b + \dfrac{ab}{PV^2}$

ক্ষুদ্ররাশি a/PV এবং ab/PV^2-এ PV-এর পরিবর্তে RT ব্যবহার করলে দাঁড়াবে,

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{abP}{R^2T^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (82)$$

বা $$\frac{R}{P}=\frac{V-b}{T}+\frac{a}{RT^2}-\frac{abP}{R^2T^3} \quad \cdots \quad \cdots \quad (83)$$

(82) নং সমীকরণকে স্থির চাপে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{R}{P}+\frac{a}{RT^2}-\frac{2abP}{R^2T^3} \quad \cdots \quad \cdots \quad (84)$$

(83) ও (84) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{V-b}{T}+\frac{2a}{RT^2}-\frac{3abP}{R^2T^3} \quad \cdots \quad (85)$$

সুতরাং $$C_P-C_V=\left(P+\frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{V-b}{T}\right)$$
$$+\left(P+\frac{a}{V^2}\right)\left(\frac{2a}{RT^2}-\frac{3abP}{R^2T^3}\right)$$
$$=R+\frac{2aP}{RT^2}-\frac{3abP^2}{R^2T^3} \quad \cdots \quad (86)$$

[এক্ষেত্রে a/V^2 সম্বলিত দুটি ক্ষুদ্ররাশিকে উপেক্ষা করা হয়েছে।]

উষ্ণতা যদি খুব কম বা চাপ যদি খুব বেশি না হয়, তাহলে $3abP^2/R^2T^3$ রাশিটিকে উপেক্ষা করা যায়। সেক্ষেত্রে,

$$C_P-C_V=R+\frac{2aP}{RT^2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (87)$$

স্পষ্টতই প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে C_P-C_V-এর মান R অপেক্ষা বেশি। সহজে তরলে পরিণত করা যায় এরূপ গ্যাসের ক্ষেত্রে a-র মান বড় হওয়ায় C_P-C_V-এর মানও বড় হয়। পরন্তু C_P-C_V-এর মান P-এর সাথে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। অবশ্য এই বৃদ্ধি ঘটে একটি উচ্চতম সীমা পর্যন্ত। তারপর $3abP^2/R^2T^3$-এর প্রভাবে C_P-C_V-এর মান আবার কমতে থাকে।

বিকল্প সমীকরণ : সমসত্ত্ব মণ্ডলের ক্ষেত্রে আয়তন V চাপ P এবং উষ্ণতা T-এর একমানবিশিষ্ট অপেক্ষক হওয়ায়

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \cdots \quad \cdots \quad (88)$$

স্থির আয়তনে $dV=0$ হওয়ায়, পাওয়া যাবে,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \cdots \quad \cdots \quad (89)$$

বা $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} \quad \cdots \quad (90)$$

(78) ও (90) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যাবে,

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \quad (91)$$

গ্যাসের প্রসারাংক $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ হওয়ায়,

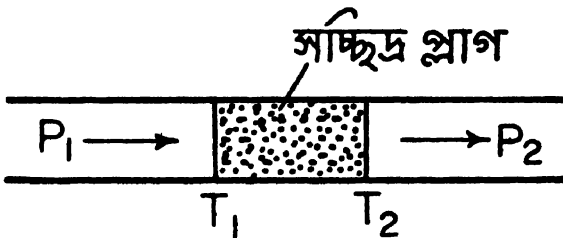
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V \quad \cdots \quad \cdots \quad (92)$$

গ্যাসের সংনম্যতা গুণাংক $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ হওয়ায়,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V \quad \cdots \quad \cdots \quad (93)$$

অতএব $$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} \quad \cdots \quad \cdots \quad (94)$$

(94) নং সমীকরণ তরল ও কঠিনের ক্ষেত্রেও প্রযোজ্য। স্থির চাপে কঠিনের তাপগ্রাহিতা নিরূপণের জন্য (94) নং সমীকরণটি ব্যবহৃত হয়।

জুল-থমসন প্রভাব (Joule-Thomson effect) **:** সচ্ছিদ্র প্লাগের

চিত্র 3·4. জুল-থমসন প্রসারণ

মধ্য দিয়ে উচ্চ থেকে নিম্নচাপে কোন গ্যাসের রুদ্ধতাপীয় প্রসারণকে **জুল-থমসন প্রসারণ** বলা হয়। জুল এবং থমসনের মূল পরীক্ষার রেশমবস্ত্রের

সাহায্যে প্লাগ তৈরী করা হয় এবং এই প্লাগকে একটি নলের মধ্যস্থলে স্থাপন করা হয়। নলটি এমন দ্রব্য (কাষ্ঠ) দ্বারা তৈরী করা হয় যাতে রুদ্ধতাপীয় অবস্থার সৃষ্টি হয়। প্রসারণ প্রক্রিয়াটি এত ধীরভাবে সংঘটিত হয় যে প্লাগের উভয় পাশে চাপ বাস্তবিকপক্ষে স্থির থাকে।

জুল-থমসন প্রসারণের ফলে গ্যাসের উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটে। সাধারণ উষ্ণতায় পরীক্ষা করে দেখা যায় যে হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে উষ্ণতার বৃদ্ধি ঘটে, কিন্তু অন্যান্য সকল গাসের ক্ষেত্রে উষ্ণতা হ্রাস পায়। পরীক্ষার উষ্ণতায় হ্রাসবৃদ্ধি ঘটিয়ে সকল গ্যাসের ক্ষেত্রেই উষ্ণতা-হ্রাস বা উষ্ণতা-বৃদ্ধি লক্ষ্য করা যায়। **সছিদ্র প্লাগের মধ্য দিয়ে উচ্চ থেকে নিম্নচাপে কোন গ্যাসের রুদ্ধতাপীয় প্রসারণের ফলে ঐ গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস- বা বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়। একে জুল-থমসন প্রভাব** (Joule-Thomson effect) **বলা হয়।**

ধরা যাক প্রসারণের পূর্বে স্থির চাপ P_1 এবং পরে স্থির চাপ P_2। প্রসারণের পূর্বে ও পরে উষ্ণতা যথাক্রমে T_1 ও T_2 এবং গ্যাসের গ্রাম আণবিক আয়তন যথাক্রমে V_1 এবং V_2। জুল-থমসন প্রসারণের শর্ত অনুসারে $P_1 > P_2$। এক গ্রাম অণু গ্যাসের ক্ষেত্রে এই প্রসারণের ফলে লব্ধ কাজ হবে $P_2V_2 - P_1V_1$। প্রসারণ রুদ্ধতাপীয় হওয়ায় এই কাজ ঐ গ্যাসের আন্তরশক্তি হ্রাসের $(-\Delta E)$ সমান হবে, কেননা $Q=0$। প্রসারণের পূর্বে ও পরে আন্তরশক্তি যথাক্রমে E_1 ও E_2 হলে,

$$-(E_2 - E_1) = P_2V_2 - P_1V_1$$

বা $$E_2 + P_2V_2 = E_1 + P_1V_1$$

বা $H_2 = H_1$, কেননা সংজ্ঞানুসারে $H = E + PV$।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে জুল-থমসন প্রসারণের ফলে কোন গ্যাসের এনথ্যালপির পরিবর্তন ঘটে না। অর্থাৎ জুল-থমসন প্রসারণ ঘটে স্থির এনথ্যালপিতে।

কোন গ্যাসের জুল-থমসন প্রসারণের সময়ে স্থির এনথ্যালপিতে চাপের সংগে উষ্ণতার পরিবর্তনের হারকে ঐ গ্যাসের **জুল-থমসন গুণাংক** (Joule-Thomson coefficient) বলা হয়। এই গুণাংককে μ দ্বারা প্রকাশ করলে,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \cdots \quad \cdots \quad (95)$$

dH যথার্থ বিভেদক হওয়ায়, H-কে চাপ ও উষ্ণতার অপেক্ষক ধরে লেখা যায়,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \qquad \cdots \qquad (96)$$

জুল-থমসন প্রসারণের ক্ষেত্রে $H =$ ধ্রুবক, অর্থাৎ $dH = 0$। অতএব

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

বা
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \cdots \qquad (97)$$

বা
$$C_P . \mu = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (98)$$

কারণ সংজ্ঞানুসারে $C_P = (\partial H/\partial T)_P$। সুতরাং

$$\mu = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (99)$$

(69) নং সমীকরণে ম্যাক্সওয়েলের সম্পর্ক $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \mu . C_P$$

বা
$$\mu = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \qquad \cdots \qquad (100)$$

আদর্শ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে $PV = RT$ হওয়ায় $(\partial V/\partial T)_P = R/P$ হবে এবং $T(\partial V/\partial T)_P = RT/P = V$ হবে। সেক্ষেত্রে

$$\mu = 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (101)$$

অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-থমসন প্রসারণের ফলে উষ্ণতার কোন পরিবর্তন ঘটবে না।

ভ্যান ডার ওয়াল্‌স্ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে [(65) নং সমীকরণ]

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-b}{T} + \frac{2a}{RT^2} - \frac{3abP}{R^2T^3}$$

বা $$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2} \qquad (102)$$

সুতরাং $$\mu = \frac{1}{C_P}\left[V - b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2} - V\right]$$

$$= \frac{1}{C_P}\left[\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}\right] \qquad (103)$$

চাপ যদি খুব কম হয় তাহলে $3abP/R^2T^2$ রাশিটি উপেক্ষণীয় হয়। সেক্ষেত্রে

$$\mu = \frac{1}{C_P}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \qquad (104)$$

(104) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে $2a/RT$ যদি b অপেক্ষা বড় হয়, তাহলে μ ধনাত্মক হবে, অর্থাৎ চাপ হ্রাসের সংগে উষ্ণতা হ্রাস পাবে। যদি $2a/RT < b$ হয়, তাহলে বিপরীত ঘটনা ঘটবে, অর্থাৎ চাপহ্রাসের সংগে উষ্ণতা বৃদ্ধি পাবে (সাধারণ উষ্ণতায় জুল-থমসন প্রসারণের সময়ে হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের ক্ষেত্রে এরূপ ঘটে)। কিন্তু যদি $2a/RT = b$ হয় তাহলে $\mu = 0$ হবে। এর অর্থ, এরূপ অবস্থায় জুল-থমসন প্রসারণের ফলে গ্যাসের উষ্ণতার হ্রাসবৃদ্ধি ঘটবে না।

তাহলে পাওয়া গেল,

যখন $\frac{2a}{RT} > b$ বা $T < \frac{2a}{bR}$, তখন উষ্ণতা হ্রাস পাবে ;

যখন $\frac{2a}{RT} < b$, বা $T > \frac{2a}{bR}$ তখন উষ্ণতা বৃদ্ধি পাবে ;

এবং যখন $\frac{2a}{RT} = b$, বা $T = \frac{2a}{bR}$ তখন উষ্ণতার হ্রাসবৃদ্ধি ঘটবে না।

পরীক্ষাকালীন যে উষ্ণতায় $\mu = 0$ হয়, সেই উষ্ণতাকে **উৎক্রমণ উষ্ণতা** (inversion temperature) বলা হয়। পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা উৎক্রমণ উষ্ণতা অপেক্ষা কম হলে μ ধনাত্মক হবে অর্থাৎ উষ্ণতা কমবে, আর

পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা উৎক্রমণ উষ্ণতা অপেক্ষা বেশি হলে μ ঋণাত্মক হবে অর্থাৎ উষ্ণতা বাড়বে। পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা উৎক্রমণ উষ্ণতা, T_i-এর সমান হলে উষ্ণতার হ্রাসবৃদ্ধি ঘটবে না।

অতএব কোন গ্যাসের উৎক্রমণ উষ্ণতা

$$T_i = \frac{2a}{bR} \tag{105}$$

যদি $3abP/R^2T^2$ রাশিটি খুব ছোট না হয়, তাহলে T_i চাপের উপর নির্ভরশীল হবে। সেক্ষেত্রে

$$\frac{2a}{RT_i} - b - \frac{3abP}{R^2T_i^2} = 0$$

বা $$T_i^2 - \frac{2a}{Rb}T_i + \frac{3abP}{R^2} = 0 \tag{106}$$

এই সমীকরণটি T_i-এর সম্পর্কে দ্বিঘাত হওয়ায় যে কোন চাপে দুটি উৎক্রমণ উষ্ণতা পাওয়া যাবে, একটি বৃহত্তম, অপরটি ক্ষুদ্রতম। পরীক্ষা দ্বারা এর সত্যতা যাচাই করা হয়েছে।

উপরের আলোচনায় এ-কথা বোঝা গেল যে জুল-থমসন প্রসারণ দ্বারা কোন গ্যাসকে ঠাণ্ডা করতে হলে প্রথমে গ্যাসের উষ্ণতাকে তার উৎক্রমণ উষ্ণতার নিচে নামিয়ে নিতে হবে। পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা যত কম হবে তত ভাল ফল পাওয়া যাবে।

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. একাণুক একটি আদর্শ গ্যাসের 2 গ্রাম অণুর উষ্ণতা ও চাপ $0°C$ ও 1 বায়ুমণ্ডল থেকে যথাক্রমে $100°C$ ও 25 বায়ুমণ্ডলে পরিবর্তিত করা হল। সমগ্র প্রক্রিয়াটির জন্য এনট্রপির কত পরিবর্তন হবে?

[−9·76 ক্যা./ডিগ্রী]

2. $25°C$ উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু কঠিন আয়োডিনকে $155°C$ উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু তরল আয়োডিনে পরিণত করা হল। চাপ সবসময়েই 1 বায়ুমণ্ডল রাখা হল। কঠিন ও তরল আয়োডিনের আপেক্ষিক তাপ যথাক্রমে 0·055 ক্যা./ডিগ্রী/গ্রাম এবং 0·108 ক্যা./ডিগ্রী/গ্রাম, আয়োডিনের গলন তাপ 11·7 ক্যা./গ্রাম এবং আয়োডিনের গলনাংক $114°C$ হলে সমগ্র প্রক্রিয়াটির জন্য এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর। [14·1 ক্যা./ডিগ্রী]

3. প্রতিবর্তী ও সমতাপীয় ভাবে 27°C উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু হিলিয়ামের 10 লিটার থেকে 100 লিটারে প্রসারণের জন্য এনট্রপির পরিবর্তন হিসাব কর। [4·606 ক্যা. / ডিগ্রী]

4. একটি রেফ্রিজারেশন ইঞ্জিনের সাহায্যে $0^\circ C$ উষ্ণতায় 1 গ্রাম জলকে জমিয়ে কঠিনে পরিণত করতে যে সর্বনিম্ন পরিমাণ কাজ প্রয়োজন হবে তা আর্গে হিসাব কর। পারিপার্শ্বিকের উষ্ণতা $25^\circ C$। ইঞ্জিনটি পারিপার্শ্বিকে কত তাপ ছেড়ে দেবে? [$3{\cdot}076 \times 10^{10}$ আর্গ ; 87·324 ক্যালরি]

5. অ্যাসেটিক অ্যাসিডের স্ফুটনাংক ও হিমাংক যথাক্রমে $118{\cdot}3^\circ C$ এবং $16{\cdot}6^\circ C$। হিমাংকে এর গলন তাপ 43·2 ক্যা./ গ্রা. এবং স্ফুটনাংকে এর বাষ্পীভবন তাপ 96·8 ক্যা./ গ্রা.। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের গড় আপেক্ষিক তাপ 0·46 ক্যা. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রা.$^{-1}$। এক বায়ুমণ্ডল চাপে এক গ্রাম অণু অ্যাসেটিক অ্যাসিড বাষ্পকে স্ফুটনাংক থেকে হিমাংকে কঠিনে পরিণত করার জন্য এনট্রপির কত পরিবর্তন হবে? [$-32{\cdot}08$ ক্যা. / ডিগ্রী]

6. নিত্য আয়তনে 5 গ্রাম অণু কোন আদর্শ গ্যাসকে উত্তপ্ত করে উষ্ণতা $25^\circ C$ থেকে $173^\circ C$ করা হল। স্থির আয়তনে ঐ গ্যাসের আপেক্ষিক তাপ 5·6 ক্যালরি প্রতি গ্রাম অণু। এনট্রপি-বৃদ্ধির পরিমাণ নির্ণয় কর।
[11·29 ক্যা. / ডি.]

7. 0° থেকে $100^\circ C$ উষ্ণতান্তরে অক্সিজেন গ্যাসের গড় আণবিক তাপগ্রাহিতা 6·98 ক্যালরি প্রতি গ্রাম অণু (স্থির আয়তনে)। $0^\circ C$ উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু অক্সিজেন নেওয়া হল। আয়তন স্থির রেখে ঐ গ্যাসের উষ্ণতা কত বাড়ালে এনট্রপি 1 ক্যা. / ডি. বৃদ্ধি পাবে? [$42{\cdot}1^\circ C$]

8. এক গ্রাম অণু কঠিন বরফকে $0^\circ C$ থেকে নিত্যচাপে উত্তপ্ত করা হল যতক্ষণ না শেষ উষ্ণতা হয় $100^\circ C$ এবং সমস্ত জল বাষ্পে পরিণত হয়। জলের গড় আপেক্ষিক তাপ 1·0 ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী প্রতি গ্রাম, $0^\circ C$ উষ্ণতায় বরফের গলন তাপ 79·8 ক্যালরি প্রতি গ্রাম এবং $100^\circ C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পীভবন তাপ 540 ক্যালরি প্রতি গ্রাম হলে প্রক্রিয়াটির জন্য এনট্রপির বৃদ্ধি হিসাব কর। [36·94 ক্যা. / ডি.]

9. 25° ও $100^\circ C$ এবং 25° ও $357^\circ C$-এর মধ্যে কর্মরত দুটি কার্নো এঞ্জিনের কর্মক্ষমতার তুলনা কর। [0·201 : 0·527]

চতুর্থ অধ্যায়

কয়েকটি তাপগতিক অপেক্ষক ও তাদের প্রয়োগ

(Some Thermodynamic Functions and Their Applications)

কাজ বা মুক্তশক্তি অপেক্ষক (Work or free energy function) : কাজ বা মুক্তশক্তি অপেক্ষক, A-কে গাণিতিকভাবে সংজ্ঞায়িত করা যায়

$$A = E - TS \qquad \cdots \qquad (1)$$

E, T এবং S যথাক্রমে মণ্ডলের আন্তর শক্তি, উষ্ণতা এবং এনট্রপি। E, T এবং S-এর প্রত্যেকেই মণ্ডলের তাপগতিক অবস্থার উপর নির্ভরশীল বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্ম। এদের পরিবর্তন কেবলমাত্র মণ্ডলের প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থার শর্তাবলী দ্বারা নির্ণীত হয়। সুতরাং A-ও এই ধরনের ধর্ম হবে, অর্থাৎ কাজ অপেক্ষক মণ্ডলের অবস্থার একমানবিশিষ্ট অপেক্ষক হবে এবং dA হবে যথার্থ বিভেদক। E এবং S উভয়েই বস্তুমাত্রিক (extensive) ধর্ম হওয়ায় A-ও মণ্ডলের বস্তুমাত্রিক ধর্ম হবে, অর্থাৎ মণ্ডলের ভরের পরিবর্তনের সংগে সংগে A-মানেরও পরিবর্তন ঘটবে।

(1) নম্বর সমীকরণ থেকে অত্যণুক পরিবর্তনের জন্য পাওয়া যায়,

$$dA = dE - TdS - SdT \qquad \cdots \qquad (2)$$

স্থির উষ্ণতায় $dA = dE - TdS \qquad \cdots \qquad (3)$

প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়,

$$dE = \delta q - \delta w$$

সুতরাং $dA = \delta q - \delta w - TdS$

$\delta q = TdS$ হওয়ায়

$$dA = -\delta w \qquad \cdots \qquad (4)$$

প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত বৃহৎ সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে

$$\Delta A = -w \quad \text{বা} \quad -\Delta A = w \qquad \cdots \qquad (5)$$

দেখা যাচ্ছে যে মণ্ডলের A-হ্রাস ঐ মণ্ডল কর্তৃক প্রতিবর্তী ভাবে কৃত কাজের, অর্থাৎ সর্বাধিক কাজের সমান। এইজন্য A-কে **সর্বাধিক কাজ অপেক্ষক** (maximum work function)-ও বলা হয়ে থাকে। w মণ্ডলকৃত সর্বপ্রকার কাজের সমষ্টি।

গিব্‌স্‌-এর বিভব (Gibbs' potential)**:** গিব্‌স্‌-এর বিভব (G)-এর সংজ্ঞাও গাণিতিক।

$$G = H - TS \quad \cdots \quad (6)$$

H, T এবং S-এর প্রত্যেকেই মণ্ডলের তাপগতিক অবস্থার উপর নির্ভরশীল বৈশিষ্ট্যসূচক ধর্ম হওয়ায় G মণ্ডলের অবস্থার উপর নির্ভরশীল একমানবিশিষ্ট অপেক্ষক হবে। dG হবে যথার্থ বিভেদক, অর্থাৎ G-এর পরিবর্তন কেবলমাত্র মণ্ডলের প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থার উপর নির্ভরশীল হবে। H এবং S উভয়েই মণ্ডলের বস্তুমাত্রিক ধর্ম হওয়ায় G-ও মণ্ডলের বস্তুমাত্রিক ধর্ম হবে।

(6) নং সমীকরণ থেকে অত্যণুক পরিবর্তনের জন্য পাওয়া যায়

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \cdots \quad (7)$$
$$= dE + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$dE = \delta q - \delta w$ বসিয়ে স্থির চাপ ও উষ্ণতায় পাওয়া যায়,

$$dG = -\delta w + PdV + \delta q - TdS$$
$$= -\delta w + PdV \; [\text{কারণ } \delta q = TdS] \cdots \quad (8)$$

প্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত সমতাপীয় ও সমচাপীয় বৃহৎ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে,

$$\Delta G = -w + P\Delta V \quad \cdots \quad (9)$$

$$\text{বা} \quad -\Delta G = w - P\Delta V \quad \cdots \quad (10)$$

$P\Delta V$ মণ্ডলের প্রসারণজনিত কাজ, w মণ্ডলকৃত মোট কাজ। অতএব দেখা যাচ্ছে যে কোন মণ্ডলের গিব্‌স্‌-বিভবের হ্রাস ঐ মণ্ডল কর্তৃক কৃত প্রসারণ ব্যতীত কাজের সমান। এই কাজকে নীট কাজও বলা হয়। যদি মণ্ডল কেবলমাত্র প্রসারণজনিত কাজ করে তাহলে $w = P\Delta V$ হবে এবং $\Delta G = 0$ হবে। অপরপক্ষে যদি মণ্ডল প্রসারণজনিত কাজ কিছুই না করে তাহলে $P\Delta V = 0$ হবে এবং $\Delta G = -w$ হবে।

গ্যাসের ক্ষেত্রে কাজ অপেক্ষক ও গিব্‌স্‌-বিভবের সমতাপীয় পরিবর্তন (Isothermal changes in the work function and Gibbs' potential for a gas) : সংজ্ঞানুসারে

$$A = E - TS \text{ ।}$$

ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$= TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$[\because \quad dE = \delta q - PdV \text{ এবং } \delta q = TdS\ ]$$

$$= -PdV - SdT \qquad \cdots \qquad (11)$$

সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে $dT = 0$ । সুতরাং

$$dA = -PdV \qquad \cdots \qquad (12)$$

1 নম্বর অবস্থান থেকে 2 নম্বর অবস্থানে যেতে হলে মণ্ডলের কাজ অপেক্ষকের পরিবর্তন (ΔA) হবে,

$$\Delta A = A_2 - A_1 = \int_{A_1}^{A_2} dA = -\int_{V_1}^{V_2} PdV \cdots \qquad (13)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $P = RT/V$ হওয়ায়,

$$\Delta A = -\int_{V_1}^{V_2} RT\frac{dV}{V} = -RT ln \frac{V_2}{V_1} = RT ln \frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots \qquad (14)$$

V_1 ও V_2 যথাক্রমে 1 ও 2 নম্বর অবস্থানে গ্যাসের আণবিক আয়তন। যদি n গ্রাম অণু গ্যাস নেওয়া যায়, তাহলে হবে

$$\Delta A = nRT ln \frac{V_1}{V_2} = 2{\cdot}303\ nRT \log \frac{V_1}{V_2} \qquad (15)$$

সংজ্ঞানুসারে $G = H - TS = E + PV - TS$

অতএব $dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT$

$$\cdots \qquad (15a)$$

$dE + PdV = TdS$ হওয়ায়

$$dG = VdP - SdT \qquad \cdots \qquad (16)$$

সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে

$$dG = VdP \qquad \cdots \qquad (17)$$

1 নম্বর অবস্থান থেকে 2 নম্বর অবস্থানে যেতে হলে মণ্ডলের গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP \qquad \cdots \qquad (18)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $V = RT/P$ হওয়ায়,

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} RT\frac{dP}{P} = RTln\frac{P_2}{P_1} \qquad \cdots \qquad (19)$$

বয়েলের সূত্র অনুসারে স্থির উষ্ণতায় $P_2/P_1 = V_1/V_2$ হওয়ায়,

$$\Delta G = RTln\frac{V_1}{V_2} \qquad \cdots \qquad (20)$$

n গ্রাম অণু গ্যাস নেওয়া হলে, হবে

$$\Delta G = nRTln\frac{P_2}{P_1} = nRTln\frac{V_1}{V_2}$$

$$= 2{\cdot}303\ nRT\log\frac{V_1}{V_2} \qquad (21)$$

(14) ও (20) নং বা (15) ও (21) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে

$$\Delta A = \Delta G \quad \text{(সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে)।}$$

মনে রাখতে হবে যে সর্বক্ষেত্রে $\Delta A = \Delta G$ হবে না।

গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণ (Gibbs-Helmholtz equation) : (11) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায় (গ্যাসের ক্ষেত্রে)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \cdots \qquad (22)$$

এবং (16) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \cdots \qquad (23)$$

(22) নং সমীকরণ দ্বারা প্রদত্ত S-এর মান $A=E-TS$ সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$A=E+T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \tag{24}$$

একইভাবে (23) নং সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত S-এর মান $G=H-TS$ সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$G=H+T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \tag{25}$$

(24) ও (25) নম্বর সমীকরণের প্রত্যেকটিকে **গিব্‌স্‌-হেল্‌মহোল্‌ৎস্‌ সমীকরণ** বলা হয়। এই সমীকরণের অধিক প্রয়োজনীয় রূপটি নিচে বর্ণনা করা হল। অন্তপ্রত্যয় 1 ও 2 দ্বারা যথাক্রমে 1 ও 2 নম্বর অবস্থান বোঝানো হল।

সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে (16) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$dG=-SdT \quad \cdots \tag{26}$$

অর্থাৎ $dG_1=-S_1dT$ এবং $dG_2=-S_2dT$

সুতরাং $dG_2-dG_1=d(G_2-G_1)=-(S_2-S_1)dT$

বা $d(\Delta G)=-\Delta S.\,dT$

$$\text{বা}\quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P=-\Delta S \tag{27}$$

আবার $G=H-TS$ সংজ্ঞা থেকে পাওয়া যায়,

$$dG=dH-TdS-SdT$$

সমতাপীয় বৃহৎ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে,

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \tag{28}$$

(27) এবং (28) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta G=\Delta H+T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \tag{29}$$

A অপেক্ষক থেকে একইভাবে পাওয়া যাবে,

$$\Delta A=\Delta E+T\left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V \tag{30}$$

(29) ও (30) নং সমীকরণও গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণ। এই সমীকরণের চারটি প্রকারের মধ্যে অধিক ব্যবহৃত হয় (29) নম্বরটি।

গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণের প্রকৃতি সাধারণ। যে কোন পরিবর্তনের ক্ষেত্রে এই সমীকরণ প্রযোজ্য হবে, পরিবর্তন প্রতিবর্তী বা অপ্রতিবর্তী যাই হোক না কেন। এর কারণ এই যে A, G, H, E প্রভৃতি অপেক্ষকের প্রতি স্তরে এক একটি নির্দিষ্ট মান থাকে। স্তরের পরিবর্তনের ক্ষেত্রে এই সমীকরণ প্রযোজ্য হবে না। কেবলমাত্র সংহত মণ্ডলের ক্ষেত্রেই এই সমীকরণ প্রযোজ্য। আর একটি শর্ত হল প্রারম্ভিক ও শেষ স্তরে মণ্ডলটিকে অবশ্যই তাপগতিক সাম্যাবস্থায় থাকতে হবে, না হলে $A, G, \cdots$ প্রভৃতি অপেক্ষকের মান নির্দিষ্ট হবে না।

(29) নং সমীকরণের সাহায্যে কোন মণ্ডলের ΔG এবং উষ্ণতার সংগে ΔG-এর পরিবর্তনের হার (স্থির চাপে) জানা থাকলে ΔH নির্ণয় করা যাবে। গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণের এই রূপটির সাহায্য নেওয়া হয় রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বলের উষ্ণতা-গুণাংক (temperature coefficient) নির্ণায়ক সমীকরণ নিরূপণে।

সাম্যাবস্থার শর্ত (Conditions of equilibrium): কোন মণ্ডলে একটি স্বতঃস্ফূর্ত ক্রিয়া সংঘটিত হলে ঐ মণ্ডলের এনট্রপি প্রতিবর্তী ক্রিয়ার যতটা বৃদ্ধি পাওয়া উচিত তার চেয়ে বেশি বৃদ্ধি পায়। অপ্রতিবর্তী বা স্বতঃস্ফূর্ত ক্রিয়ার সমাপ্তি ঘটে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হলে। সুতরাং সাম্যাবস্থায় কোন মণ্ডলের এনট্রপি হবে বৃহত্তম। আবার $G=H-TS$ হওয়ায় সাম্যাবস্থায় G হবে ক্ষুদ্রতম। অর্থাৎ $dG=0$ হবে। এই হল সাম্যাবস্থার শর্ত। সাম্যাবস্থায় চাপ ও উষ্ণতা অবশ্যই স্থির থাকতে হবে।

আবার যেহেতু স্বতঃস্ফূর্ত ক্রিয়ায় S বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়, অতএব G হ্রাসপ্রাপ্ত হবে। সুতরাং dG ঋণাত্মক হবে। অর্থাৎ $dG<0$ হবে। অতএব কোন স্বতঃস্ফূর্ত ক্রিয়া সংঘটিত হলে মণ্ডলের গিব্‌স্‌-বিভব হ্রাস পাবে। রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলি স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হয়, ফলে বিক্রিয়ার ফলে গিব্‌সের বিভবের পরিবর্তন ঋণাত্মক হবে। সুতরাং কোন মণ্ডলে

বিক্রিয়া সংঘটনের ক্ষেত্রে $\Delta G<0$ এবং

সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হলে $\Delta G=0$ হবে।

উপরের সিদ্ধান্তে গাণিতিকভাবে উপনীত হওয়া যায় নিচের মত।

কোন একটি অপ্রতিবর্তী ক্রিয়ার একটি অত্যাণুক স্তরে সমতাপীয় q/T রাশি dS-এর চেয়ে ছোট হবে, কিন্তু প্রতিবর্তী ক্রিয়ায় ঐ q/T রাশি dS-এর সমান হবে। অর্থাৎ

$$dS > \frac{q}{T} \qquad \cdots \qquad (31)$$

$>$ চিহ্নটি অপ্রতিবর্তী এবং $=$ চিহ্নটি প্রতিবর্তী ক্রিয়ার সূচক। গ্যাসের ক্ষেত্রে $q = dE + PdV$ হওয়ায়,

$$dS > \frac{dE + PdV}{T} \qquad \cdots \qquad (32)$$

সুতরাং $\quad dS_{E,V} > 0 \qquad \cdots \qquad (33)$

সাম্যাবস্থায় যেহেতু এনট্রপির মান বৃহত্তম, অতএব সাম্যাবস্থার শর্ত হবে

$$dS_{E,V} = 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (34)$$

(32) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$TdS > dE + PdV \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (36)$$

(15a) নং সমীকরণে এই ফল প্রয়োগ করে দেখানো যায় যে

$$dG < VdP - SdT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (37)$$

অর্থাৎ $\quad dG_{T,P} < 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (38)$

সাম্যাবস্থার শর্ত $dG_{T,P} = 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (39)$

স্বতঃস্ফূর্ত ক্রিয়ার শর্ত $dG_{T,P} < 0 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (40)$

আংশিক আণবিক ধর্মসমূহ (Partial molar properties): লিউইস্ (G. N. Lewis, 1907) আংশিক আণবিক ধর্ম সম্পর্কে যেরূপ মতবাদ প্রকাশ করেন তা নিচের আলোচনায় কিছুটা স্পষ্ট হবে।

এমন একটি **তাপগতিক বস্তুমাত্রিক ধর্ম** (thermodynamic extensive property) কল্পনা করা যাক, সমসত্ত্ব মণ্ডলের ক্ষেত্রে যা কেবলমাত্র মণ্ডলের অবস্থার উপরে, অর্থাৎ চাপ ও উষ্ণতার উপরে এবং মণ্ডলে উপস্থিত বিভিন্ন উপাদানের পরিমাণের উপরে নির্ভরশীল। আয়তন, মুক্তশক্তি, গিব্‌সের বিভব, এনট্রপি, আন্তরশক্তি প্রভৃতি এইরূপ ধর্ম। G দ্বারা এরূপ একটি ধর্মকে প্রকাশ করলে G হবে,

$$G = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i, \cdots) \qquad \cdots \qquad (41)$$

T মণ্ডলের উষ্ণতা এবং P মণ্ডলের চাপ। $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i, \cdots$ প্রভৃতি যথাক্রমে মণ্ডলে উপস্থিত $1, 2, 3, \cdots, i, \cdots$ নম্বর উপাদানের গ্রাম অণুর সংখ্যা। মণ্ডলের চাপ, উষ্ণতা এবং উপাদানসমূহের পরিমাণের সামান্য পরিবর্তন ঘটালে G-এর যে সামান্য পরিবর্তন ঘটবে তা পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ অনুসারে।

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \cdots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \cdots} dP$$
$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, n_3 \cdots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1, n_3, \cdots} dn_2$$
$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T, P, n_1, n_2, \cdots} dn_3 + \cdots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2, \cdots} dn_i + \cdots \qquad \cdots \quad (42)$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2, \cdots}$ -কে i-তম উপাদানের আংশিক আণবিক ধর্ম বলা হয়। একে $\overline{G}_i$ দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। অর্থাৎ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2, n_3 \cdots} = \overline{G}_1 ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1, n_3 \cdots} = \overline{G}_2 ;$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T, P, n_1, n_2 \cdots} = \overline{G}_3 \text{ প্রভৃতি} \qquad \cdots \qquad \cdots \quad (43)$$

সুতরাং (42) নং সমীকরণ থেকে লেখা যাবে,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \cdots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \cdots} dP$$
$$+ \overline{G}_1 dn_1 + \overline{G}_2 dn_2 + \overline{G}_3 dn_3 + \cdots + \overline{G}_i dn_i + \cdots \quad (43a)$$

স্থির উষ্ণতায় ও চাপে dT ও dP উভয়েই শূন্য হবে। সেক্ষেত্রে

$$dG_{T, P} = \overline{G}_1 dn_1 + \overline{G}_2 dn_2 + \overline{G}_3 dn_3 + \cdots + \overline{G}_i dn_i + \cdots \quad (44)$$

$n_1, n_2, n_3, \cdots n_i, \cdots$ প্রভৃতি অণুসংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত মণ্ডলের নির্দিষ্ট সংযুতির (composition) জন্য (44) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায় (N নির্দিষ্ট সংযুতি প্রকাশক)

$$G_{T, P, N} = \overline{G}_1 n_1 + \overline{G}_2 n_2 + \overline{G}_3 n_3 + \cdots + \overline{G}_i n_i + \cdots \quad \cdots \quad (45)$$

(45) নং সমীকরণকে পরিবর্তনীয় সংযুতির ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট চাপে ও উষ্ণতায় সাধারণভাবে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$dG_{T,P}=(n_1d\overline{G}_1+\overline{G}_1dn_1)+(n_2d\overline{G}_2+\overline{G}_2dn_2)+(n_3d\overline{G}_3+\overline{G}_3dn_3)+\cdots+(n_id\overline{G}_i+\overline{G}_idn_i)+\cdots \quad \cdots \quad (46)$$

$$=(n_1d\overline{G}_1+n_2d\overline{G}_2+n_3d\overline{G}_3+\cdots+n_id\overline{G}_i+\cdots)+(\overline{G}_1dn_1+\overline{G}_2dn_2+\overline{G}_3dn_3+\cdots+\overline{G}_idn_i+\cdots) \quad (47)$$

(44) নং সমীকরণের সংগে এই সমীকরণের তুলনা করে নির্দিষ্ট চাপে ও উষ্ণতায় পাওয়া যায়,

$$n_1d\overline{G}_1+n_2d\overline{G}_2+n_3d\overline{G}_3+\cdots+n_id\overline{G}_i+\cdots=0 \quad \cdots \quad (48)$$

এই সমীকরণ নির্দিষ্ট সংযুতিবিশিষ্ট মণ্ডলের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

(43) ও (45) নং সমীকরণ থেকে কোন মিশ্রণের নির্দিষ্ট উপাদানের আংশিক আণবিক ধর্মের ভৌত তাৎপর্য অনুধাবন করা যায়। (43) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে কোন মণ্ডলের বিরাট পরিমাণ পদার্থের মধ্যে এক গ্রাম অণু কোন উপাদান যোগ করলে ধর্মের যে পরিবর্তন হবে উপাদানটির আংশিক আণবিক ধর্ম তাই নির্দেশ করে। মণ্ডলের পদার্থসমূহের পরিমাণ বিরাট হওয়ায় এই যোগ করার ফলে সংযুতির কোন বাস্তবিক পরিবর্তন হবে না। (45) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে নির্দিষ্ট চাপে ও উষ্ণতায় কোন মণ্ডলের তাপগতিক ধর্ম G-এর সম্পূর্ণ মান পাওয়া যায় $n_i\overline{G}_i$ রাশিগুলির সমাহার করে। সুতরাং কোন উপাদানের আংশিক আণবিক ধর্ম $\overline{G}_i$ হল নির্দিষ্ট শর্ত সাপেক্ষে মণ্ডলের সম্পূর্ণ ধর্ম G-এর মধ্যে ঐ উপাদানের এক গ্রাম অণুর অবদান। আপাতদৃষ্টিতে মনে হয় $\overline{G}_i$, i-তম উপাদানের বিশুদ্ধ অবস্থার আণবিক ধর্ম G। এই সিদ্ধান্ত সর্বক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়। দ্রবণে দেখা যায় যে, কোন উপাদানের বিশুদ্ধ অবস্থায় প্রতি গ্রাম অণুর জন্য G-এর যে মান পাওয়া যায়, দ্রবীভূত অবস্থায় সেই মান $\overline{G}_i$-র সমান হয় না। পরন্তু দ্রবণের সংযুতির পরিবর্তন ঘটলে আংশিক আণবিক ধর্ম $\overline{G}_i$-এরও পরিবর্তন ঘটে।

(45) নং সমীকরণ থেকে আরও দেখা যাচ্ছে যে $\overline{G}_i$ একটি পরিমাত্রিক ধর্ম (intensive property), কেননা এর মান মণ্ডলে উপস্থিত পদার্থসমূহের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল নয়, কেবলমাত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে মণ্ডলের সংযুতির উপরে নির্ভরশীল। বিভিন্ন উপাদানের

$n_1, n_2, \cdots, n_i\cdots$-সংখ্যক গ্রাম অণুর জন্য G-ধর্মে তাদের অবদান হবে যথাক্রমে $n_1\bar{G}_1, n_2\bar{G}_2, \cdots n_i\bar{G}_i, \cdots$ প্রভৃতি।

রাসায়নিক বিভব (Chemical potential) : স্থির উষ্ণতায় ও চাপে কোন মিশ্রণে উপস্থিত কোন উপাদানের আংশিক আণবিক গিব্‌স্-বিভবকে ঐ উপাদানের **রাসায়নিক বিভব** বলা হয়। রাসায়নিক বিভবকে μ দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। মিশ্রণের i-তম উপাদানের ক্ষেত্রে

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1 \cdots} = \bar{G}_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (49)$$

(43a) সমীকরণ থেকে তাহলে পাওয়া যাবে,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_i dn_i + \cdots \quad \cdots \quad (50)$$

সংহত মণ্ডলের ক্ষেত্রে,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} dP \quad \cdots \quad (51)$$

আগেই দেখানো হয়েছে যে সংহত মণ্ডলের ক্ষেত্রে,

$$dG = VdP - SdT \quad \cdots \quad \cdots \quad (52)$$

(51) ও (52) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S \text{ এবং } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} = V \quad \cdots \quad (53)$$

(50) নং সমীকরণে এই মান বসিয়ে পাওয়া যাবে,

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_i dn_i + \cdots \quad \cdots \quad (54)$$

স্থির উষ্ণতায় ও চাপে,

$$dG_{T, P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_i dn_i + \cdots$$
$$= \sum \mu_i dn_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (55)$$

(48) নং সমীকরণে $\bar{G}$-কে μ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে পাওয়া যায়,

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \cdots + n_i d\mu_i + \cdots = 0 \quad \cdots \quad (56)$$

বা $$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad \cdots \quad \cdots \quad (57)$$

(55), (56) বা (57) নং সমীকরণকে **গিব্স্-ডুহেম সমীকরণ** (Gibbs-Duhem equation) বলা হয়। এই সমীকরণ স্থির উষ্ণতায় ও চাপে কোন মণ্ডলের ক্ষেত্রে প্রয়োগ করা যাবে। তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থা অনুধাবনে এই সমীকরণের সাহায্য নেওয়া হয়।

চাপ ও উষ্ণতার সংগে রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তন (Variation of chemical potential with pressure and temperature) : আমরা জানি

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = \bar{G}_i = \mu_i \text{ এবং } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S \text{।}$$

μ_i-কে স্থির সংযুতি ও চাপে উষ্ণতার সম্পর্কে এবং S-কে n_i-এর সম্পর্কে (অন্যান্য পরিবর্তনীয় উপাদানকে স্থির রেখে) পাওয়া যায়,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \, \partial T} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, N}$$

এবং
$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_i} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = -\bar{S}_i \quad \cdots \quad (58)$$

dG যথার্থ বিভেদক হওয়ায় $\partial^2 G/\partial n_i \partial T$ এবং $\partial^2 G/\partial T \partial n_i$ সমান হবে। ফলে

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, N} = -\bar{S}_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (59)$$

$\bar{S}_i$ = আংশিক আণবিক এন্ট্রপি (i-তম উপাদান)। (59) নং সমীকরণ উষ্ণতার সংগে রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তন নির্দেশ করে।

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} = V$$

বা
$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = \bar{V}_i \quad \cdots \quad (60)$$

এবং
$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_1, n_2 \dots} = \mu_i$$

বা
$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial P} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, N} \quad \cdots \quad (61)$$

dG যথার্থ বিভেদক হওয়ায়,

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,N}=\overline{V}_i=i\text{-তম উপাদানের অংশিক আণবিক আয়তন} \quad \cdots \quad (62)$$

আদর্শ গ্যাসের মিশ্রণের ক্ষেত্রে

$$V=(n_1+n_2+n_3+\cdots+n_i+\cdots)\frac{RT}{P} \quad (63)$$

বা $$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2\cdots}=\overline{V}_i=\frac{RT}{P} \quad \cdots \quad (64)$$

সুতরাং $$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_{T,N}=\frac{RT}{P} \quad \cdots \quad \cdots \quad (65)$$

(65) নং সমীকরণ চাপের সংগে কোন উপাদানের রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তন নির্দেশ করে।

স্থির চাপ ও সংযুতির ক্ষেত্রে

$$d\mu_i=RT\frac{dP}{P}=RTd\ln P \quad \cdots \quad \cdots \quad (66)$$

নির্দিষ্ট সংযুতির ক্ষেত্রে i-তম উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ $x_i\ (=n_i/n)$ নির্দিষ্ট হবে। উপাদানটির আংশিক চাপ $p_i=x_iP$ হওয়ায়,

$$\ln p_i=\ln x_i+\ln P$$

বা $$d\ln p_i=d\ln P \quad \cdots \quad \cdots \quad (67)$$

সুতরাং $$d\mu_i=RTd\ln p_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (68)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\mu_i=\mu_i^\circ+RT\ln p_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (69)$$

μ_i° = ধ্রুবক = একক আংশিক চাপে উপাদানটির রাসায়নিক বিভব। একে উপাদানটির **প্রমাণ রাসায়নিক বিভব** (standard chemical potential) বলা হয়।

ক্ল্যাপেরন সমীকরণ (The Clapeyron equation): এক সংঘটকবিশিষ্ট কোন মণ্ডলে দুটি দশার (1 এবং 2) সহাবস্থান কল্পনা করা যাক। মণ্ডলটির ভর সর্বদা একই থাকে, তার ভিতরে অবশ্য পরিবর্তন ঘটতে

পারে। এ ধরনের মণ্ডলকে সংহত মণ্ডল বলা হয়। সাম্যাবস্থা বজায় রেখে স্থির চাপে ও উষ্ণতায় অত্যল্প পরিমাণ সংঘটককে দশান্তরিত করা হলে, সাম্যাবস্থার শর্তানুসারে,

$$dG=0 \qquad \cdots \qquad (70)$$

সাম্যাবস্থা বজায় রেখে 1 গ্রাম অণু সংঘটককে প্রথম দশা থেকে দ্বিতীয় দশায় স্থানান্তরিত করলে, গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G=G_2-G_1=0 \qquad \cdots \qquad (71)$$

G_1 ও G_2 যথাক্রমে 1 ও 2 নম্বর দশায় সংঘটকটির আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব।

(71) নম্বর সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$G_1=G_2 \qquad \cdots \qquad (72)$$

অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় অবস্থিত দুটি দশায় কোন উপাদানের আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব সমান হবে।

এখন চাপ ও উষ্ণতার সামান্য পরিবর্তন (যথাক্রমে dP এবং dT পরিমাণ) ঘটালে প্রতি দশায় আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তিত হয়ে দাঁড়াবে যথাক্রমে G_1+dG_1 এবং G_2+dG_2। পরিবর্তিত অবস্থায় দুটি দশায় আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব সমান হবে, অর্থাৎ

$$G_1+dG_1=G_2+dG_2 \qquad \cdots \qquad (73)$$

(72) এবং (73) নং সমীকরণ একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$dG_1=dG_2 \qquad \cdots \qquad (74)$$

আবার $dG_1=V_1dP-S_1dT$

এবং $dG_2=V_2dP-S_2dT$

সুতরাং $V_1dP-S_1dT=V_2dP-S_2dT$

বা $$\frac{dP}{dT}=\frac{S_2-S_1}{V_2-V_1}=\frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \cdots \qquad (75)$$

ΔS ও ΔV যথাক্রমে দুটি দশার আণবিক এনট্রপির ও আণবিক আয়তনের পার্থক্য। dP/dT উষ্ণতার সংগে বাষ্পচাপের পরিবর্তনের হার।

দশান্তরের জন্য প্রয়োজনীয় আণবিক তাপ L এবং সাম্যাবস্থায় মণ্ডলের উষ্ণতা T হলে পাওয়া যায়

$$\Delta S=\frac{L}{T} \qquad \cdots \qquad (76)$$

সুতরাং $\frac{dP}{dT}=\frac{L}{T\Delta V}=\frac{L}{T(V_2-V_1)}$ (77)

এই সমীকরণকে **ক্ল্যাপেরন সমীকরণ** বলা হয়।

l যদি প্রতি গ্রামের জন্য দশান্তরণ তাপ এবং v যদি উপাদানটির আপেক্ষিক আয়তন হয়, তাহলে হবে

$$\frac{L}{V_2-V_1}=\frac{Ml}{Mv_2-Mv_1}=\frac{l}{v_2-v_1} \quad \cdots \quad (78)$$

$M=$ আণবিক ওজন। (77) ও (78) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায় ক্ল্যাপেরন সমীকরণের নিম্নোক্ত রূপ :

$$\frac{dP}{dT}=\frac{l}{T(v_2-v_1)} \quad \cdots \quad (79)$$

তরল-বাষ্প সাম্যের ক্ষেত্রে $l=l_e=$ বাষ্পীভবন তাপ, অর্থাৎ $L=L_e$। $v_1=v_l=$ তরলের আপেক্ষিক আয়তন এবং $v_2=v_g=$ বাষ্পের আপেক্ষিক আয়তন, অর্থাৎ $V_1=V_l$ এবং $V_2=V_g$। সেক্ষেত্রে

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L_e}{T(V_g-V_l)}=\frac{l_e}{T(v_g-v_l)} \quad (80)$$

কঠিন-বাষ্প ও কঠিন-তরল সাম্যের ক্ষেত্রে,

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L_s}{T(V_g-V_s)}=\frac{l_s}{T(v_g-v_s)} \quad (81)$$

এবং $\frac{dP}{dT}=\frac{L_f}{T(V_l-V_s)}=\frac{l_f}{T(v_l-v_s)}$ (82)

$L_s=$ আণবিক ঊর্ধ্বপাতন তাপ, $l_s=$ ঊর্ধ্বপাতন তাপ/গ্রাম, L_f ও l_f যথাক্রমে আণবিক গলন তাপ ও গলন তাপ/গ্রাম। V-এর অন্তপ্রত্যয় s কঠিন, l তরল এবং g বাষ্প দশানির্দেশক।

ক্ল্যাপেরন সমীকরণ কোন নির্দিষ্ট উপাদানের দুটি দশার সাম্যের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। একই পদার্থের দুটি কেলাসরূপ থাকলে তাদের পারস্পরিক রূপান্তরের ক্ষেত্রেও এই সমীকরণ প্রযোজ্য হবে। সেক্ষেত্রে l হবে প্রতি গ্রামের জন্য উৎক্রমণ-তাপ এবং v_1 ও v_2 হবে দুটি কেলাসরূপের আপেক্ষিক আয়তন।

উদাহরণ : 0°C উষ্ণতায় সাম্যাবস্থায় জল ও বরফের আপেক্ষিক আয়তন যথাক্রমে 1·0001 ঘ. সে./গ্রাম এবং 1·0907 ঘ. সে./গ্রাম, বরফের গলন তাপ 80 ক্যালরি/গ্রাম। এক বায়ুমণ্ডল চাপের পরিবর্তনের ফলে সাম্যাবস্থায় উষ্ণতার কত পরিবর্তন হবে ?

দেওয়া আছে উৎক্রমণ উষ্ণতা $T=0°C=273°A$; $l_f=80$ ক্যা./গ্রাম ; $v_l=1·0001$ ঘ. সে./গ্রাম ; $v_s=1·0907$ ঘ. সে./গ্রাম।

এখন $$\frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{dT}{dP}=\frac{T(v_l-v_s)}{l_f}=\frac{273(1·0001-1·0907)}{80}$$

ডিগ্রী. ঘ. সে. ক্যা. $^{-1}$।

[1 ক্যালরি $=4·2\times10^7$ আর্গ (= ডাইন সে.মি.)

$=\frac{4·2\times10^7}{76\times13·6\times981}$ বায়ুমণ্ডল ঘ.সে. $=\frac{4·2\times10^7\times10^{-3}}{76\times13·6\times981}$

$=0·04142$ লি. অ্যা.]

$$\therefore \quad \frac{\Delta T}{\Delta P}=\frac{273(-0·0906)\times10^{-3}}{80\times0·04142}$$

$= -0·0075$ ডিগ্রী/বায়ুমণ্ডল।

$\Delta P=1$ বায়ুমণ্ডল হওয়ায় $\Delta T=-0·0075°$।

দেখা যাচ্ছে যে প্রতি বায়ুমণ্ডল চাপবৃদ্ধির ফলে জলের গলনাংক 0·0075° কমে যায়। কঠিনীভবনের ফলে জলের আপেক্ষিক আয়তন বৃদ্ধি পাওয়ার জন্য এরূপ ঘটে।

ক্ল্যাপেরন-ক্লসিয়াস সমীকরণ (The Clapeyron-Claussius equation) **:** তরল-বাষ্প সাম্যের ক্ষেত্রে বাষ্পের আণবিক আয়তনের তুলনায় তরলের আণবিক আয়তন খুবই অল্প হয়, অর্থাৎ $V_l \ll V_g$। অবশ্য উষ্ণতা সন্ধি উষ্ণতার চেয়ে যথেষ্ট কম হলে তবেই এটা হবে। এই অবস্থায় V_l-কে V_g-এর তুলনায় উপেক্ষা করে (80) নং সমীকরণকে লেখা যায় নিচের মত, (বাষ্পচাপকে p লেখা হল)

$$\frac{dp}{dT}=\frac{L_e}{TV} \qquad \cdots \qquad (83)$$

$V = V_g$ = বাষ্পের আণবিক আয়তন। বাষ্প যদি আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে তাহলে $V = RT/p$ হবে। সেক্ষেত্রে

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_e p}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (84)$$

বা $$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{L_e}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (85)$$

বা $$\frac{dlnp}{dT} = \frac{L_e}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (86)$$

(85) বা (86) নং সমীকরণকে **ক্ল্যাপেরন-ক্লসিয়াস সমীকরণ** বলা হয়। 1850 খ্রীষ্টাব্দে ক্লসিয়াস প্রথম এই সমীকরণ নির্ণয় করেন। এই সমীকরণ সঠিক না হলেও অত্যন্ত সরল। এইজন্য এই সমীকরণ অনুসারে dp/dT বা dT/dp হিসাব করা সহজ। পরন্তু এই সমীকরণে আণবিক আয়তন না থাকায় dp/dT নির্ণয় করার জন্য বাষ্পের আণবিক আয়তন জানার প্রয়োজন হয় না।

ক্ল্যাপেরন সমীকরণকে সমাকলিত করা সম্ভব না হলেও ক্ল্যাপেরন-ক্লসিয়াস সমীকরণকে সহজেই সমাকলিত করা যায়। (86) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে (L_e-কে চাপ- ও উষ্ণতা-নিরপেক্ষ ধরে) পাওয়া যায়,

$$lnp = -\frac{L_e}{RT} + z' \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \qquad (87)$$

বা $$\log p = -\frac{L_e}{2{\cdot}303RT} + z \qquad \cdots \qquad (88)$$

T_1 উষ্ণতায় বাষ্পচাপ p_1 এবং T_2 উষ্ণতায় বাষ্পচাপ p_2 হলে,

$$\log p_1 = -\frac{L_e}{2{\cdot}303\,RT_1} + z \qquad \cdots \qquad (89)$$

এবং $$\log p_2 = -\frac{L_e}{2{\cdot}303\,RT} + z \qquad \cdots \qquad (90)$$

(90) নং থেকে (89) নং সমীকরণ বিয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$\log\frac{p_2}{p_1} = -\frac{L_e}{2{\cdot}303\,R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$
$$= \frac{L_e}{2{\cdot}303\,R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \qquad \cdots \qquad (91)$$

যদি $R=1 \cdot 987$ ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী প্রতি গ্রাম অণু হয়, তাহলে

$$\log \frac{p_2}{p_1}=\frac{L_e}{4 \cdot 576}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2}\right] \quad \cdots \quad (92)$$

অনুরূপ সমীকরণ দ্বারা কঠিন ও বাষ্পের সাম্য প্রকাশ করা যায়।

উদাহরণ : প্রমাণ চাপে জলের স্ফুটনাংক $100^{\circ}C$। $70^{\circ}C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ কত ? জলের বাষ্পীভবন লীন তাপ 540 ক্যালরি প্রতি গ্রাম।

ধরা যাক $70^{\circ}C\ (343^{\circ}K)$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ p মি.মি.। তাহলে (91) নং সমীকরণে প্রদত্ত উপাত্তগুলি বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\log \frac{p}{760}=-\frac{540 \times 18}{4 \cdot 576}\left[\frac{1}{343}-\frac{1}{373}\right]$$

কারণ $100^{\circ}C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ 760 মি.মি. এবং জলের আণবিক ওজন 18।

সমাধান করে পাওয়া যায় $p=241 \cdot 9$ মি.মি.।

দশা নিয়ম (The Phase Rule)

সংজ্ঞাসমূহ (Definitions) **:** কোন মণ্ডলের সমসত্ত্ব অংশকে **দশা** (phase) বলা হয়। এই সমসত্ত্ব অংশ অপর অংশগুলির থেকে নির্দিষ্ট সীমাতল দ্বারা পৃথকীকৃত থাকে এবং একটি দশার রাসায়নিক প্রকৃতি সর্বত্র একরূপ হয়। তরল জল ও তার উপরিস্থিত জলীয় বাষ্প দ্বারা গঠিত মণ্ডলে দুটি দশা থাকে—তরল জল ও জলীয় বাষ্প। আবার বরফ-জল-জলীয় বাষ্প মণ্ডলে তিনটি দশা বর্তমান। গ্যাসসমূহ একে অপরের সাথে সম্পূর্ণ মিশ্রণ-যোগ্য হওয়ায় যে কোন গ্যাসমিশ্রণে একটিমাত্র দশা থাকে।

সাম্যাবস্থায় কোন মণ্ডলের **সংঘটক সংখ্যা** (number of components) বলতে ঐ মণ্ডলে উপস্থিত প্রতিটি দশার সংযুতি প্রকাশের নিমিত্ত প্রয়োজনীয় রাসায়নিকভাবে স্বতন্ত্র উপাদানসমূহের সর্বনিম্ন সংখ্যা বোঝায়। আপাতদৃষ্টিতে সংঘটক সংখ্যার এই সংজ্ঞাকে সরল মনে হলেও কোন মণ্ডলের সংঘটক সংখ্যা নিরূপণ করার সময়ে যথেষ্ট যত্নবান হওয়া প্রয়োজন—বিশেষত রাসায়নিকভাবে স্বতন্ত্র উপাদানসমূহ নির্ণয় করার সময়ে। যেমন, $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3+Cl_2$ মণ্ডলে তিনটি রাসায়নিক পদার্থ PCl_5, PCl_3 এবং Cl_2 উপস্থিত থাকলেও এর সংঘটক সংখ্যা হবে দুই ; কেননা PCl_3 বা Cl_2 দ্বারা দুই দশার সংযুতি প্রকাশ করা যায়। যেমন, ধরা যাক, x গ্রাম

অণু PCl_5-এর মধ্যে y গ্রাম অণু ভেঙে গিয়ে PCl_3 ও Cl_2 গঠন করে। তাহলে সাম্যাবস্থায় PCl_5 থাকবে $x-y$ এবং PCl_3 ও Cl_2-এর প্রত্যেকে থাকবে y গ্রাম অণু করে। সুতরাং x এবং y এই দুটি মাত্র অজ্ঞাত-রাশি জানতে পারলেই সকলের পরিমাণ জানা যাবে। একইভাবে $CaCO_3$ (ক) $\rightleftharpoons$ CaO (ক) + CO_2 (গ্যা) মণ্ডলে তিনটি রাসায়নিক উপাদান থাকলেও সংঘটক সংখ্যা হবে দুই। লক্ষণীয় যে এই মণ্ডলে দশার সংখ্যা তিন—দুটি কঠিন দশা এবং একটি গ্যাসীয় দশা।

কোন মণ্ডলের **স্বাতন্ত্র্যমান** (degrees of freedom) বা **বৈষম্যের** (variance) সংখ্যা বলতে ঐ মণ্ডলের বিভিন্ন দশার মধ্যে সাম্যাবস্থা বজায় রেখে যে বৈষম্যগুলি স্বাধীনভাবে পরিবর্তিত করা যায়, সেই বৈষম্যগুলির সর্বনিম্ন সংখ্যাকেই বোঝায়। জল-জলীয় বাষ্প মণ্ডলের সাম্যাবস্থা কেবলমাত্র চাপ বা উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল। সুতরাং এর স্বাতন্ত্র্যমান হবে এক। আবার বরফ-জল-জলীয় বাষ্প মণ্ডলের সাম্যাবস্থায় উষ্ণতা বা চাপ কোনটিই পরিবর্তনীয় নয়। যে কোন একটির পরিবর্তন ঘটালেই যে কোন একটি দশার অবলুপ্তি ঘটে। সুতরাং এই মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান হবে শূন্য। যে কোন গ্যাসীয় মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান দুই, কারণ গ্যাসীয় মণ্ডলের অবস্থা চাপ, আয়তন বা উষ্ণতার মধ্যে যে কোন দুটি উপাদানের উপর নির্ভরশীল।

সাম্যাবস্থার শর্ত: ধরা যাক নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে P সংখ্যক দশা-সমন্বিত কোন একটি সংহত মণ্ডলে C-সংখ্যক সংঘটক আছে। দশাসমূহকে $a, b, \cdots P$ প্রভৃতি দ্বারা এবং সংঘটকসমূহকে $1, 2, \cdots C$ প্রভৃতি দ্বারা চিহ্নিত করা হল। P সংখ্যক বিভিন্ন দশায় উপস্থিত সংঘটকসমূহের রাসায়নিক বিভবগুলিকে যথাক্রমে $\mu_{1a}, \mu_{2a}, \cdots \mu_{ca}$; $\mu_{1b}, \mu_{2b}, \cdots \mu_{cb}$; $\mu_{1p}, \mu_{2p}, \cdots \mu_{cp}$ দ্বারা চিহ্নিত করা হল। সাম্যাবস্থায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে, ধরা যাক, বিভিন্ন সংঘটকের dn গ্রাম অণুকে এক দশা থেকে অপর দশায় স্থানান্তরিত করা হল। যেহেতু মণ্ডলটি সাম্যাবস্থায় আছে, অতএব এই স্থানান্তরণের ফলে গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তন $dG_{T,P}=0$ হবে এবং গিব্‌স্‌-ডুহেম সমীকরণ অনুসারে $\Sigma\mu_i dn_i=0$ হবে। অর্থাৎ

$$\begin{aligned}
&\mu_{1a}dn_{1a}+\mu_{1b}\,dn_{1b}+\cdots+\mu_{1p}dn_{1p}\\
&+\mu_{2a}\,dn_{2a}+\mu_{2b}dn_{2b}+\cdots+\mu_{2p}dn_{2p}\\
&+\quad\cdots\quad\cdots\quad\cdots\quad\cdots\\
&\quad\;\;\cdots\quad\cdots\quad\cdots\quad\cdots\\
&+\mu_{ca}\,dn_{ca}+\mu_{cb}\,dn_{cb}+\cdots+\mu_{cp}\,dn_{cp}=0 \qquad \cdots \quad (93)
\end{aligned}$$

আবার সাম্যাবস্থায় সংহত মণ্ডলের ভর নির্দিষ্ট হওয়ায়,

$$dn_{1a}+dn_{1b}+\cdots+dn_{1p}=0$$
$$dn_{2a}+dn_{2b}+\cdots+dn_{2p}=0$$

$$dn_{ca}+dn_{cb}+\cdots+dn_{cp}=0 \qquad \cdots \qquad (94)$$

(94) সমীকরণসমূহকে C সংখ্যক অজ্ঞাত গুণিতক λ দ্বারা গুণ করে উৎপন্ন সবগুলি সমীকরণ যোগ করে পাওয়া যায়,

$$\begin{aligned}&\lambda_1 dn_{1a}+\lambda_1 dn_{1b}+\cdots+\lambda_1 dn_{1p}\\ &+\lambda_2 dn_{2a}+\lambda_2 dn_{2b}+\cdots+\lambda_2 dn_{2p}\\ &+\quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots\\ &+\lambda_c dn_{ca}+\lambda_c dn_{cb}+\cdots+\lambda_c dn_{cp}=0 \qquad \cdots \qquad (95)\end{aligned}$$

(93) ও (95) নং সমীকরণদ্বয় একই অবস্থায় একই মণ্ডলের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়ায় সমীকরণদ্বয় অভিন্ন হবে। সেক্ষেত্রে একই ধরনের রাশির সহগসমূহ একই হবে। সুতরাং

$$\lambda_1=\mu_{1a}=\mu_{1b}=\cdots=\mu_{1p}$$
$$\lambda_2=\mu_{2a}=\mu_{2b}=\cdots=\mu_{2p}$$
$$\cdots \quad \cdots \quad \cdots$$
$$\lambda_c=\mu_{ca}=\mu_{cb}=\cdots=\mu_{cp} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (96)$$

অর্থাৎ $\mu_{1a}=\mu_{1b}=\cdots=\mu_{1p}$; $\mu_{2a}=\mu_{2b}=\cdots=\mu_{2p}$ প্রভৃতি। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে কোন সংহত মণ্ডলের সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন দশায় বিতরিত একই সংঘটকের রাসায়নিক বিভবসমূহ একই হবে।

দশা নিয়ম (The phase rule) : দশা নিয়ম আবিষ্কার করেন 1875 খ্রীষ্টাব্দে গিব্‌স্ (J. W. Gibbs)। এই নিয়ম হল সাম্যাবস্থায় কোন সংহত মণ্ডলের দশা-সংখ্যা, সংঘটক-সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যমানের সংখ্যার মধ্যে একটি সম্পর্ক। যদি P, C এবং F যথাক্রমে উপরোক্ত সংখ্যাগুলির নির্দেশক হয়, তাহলে গাণিতিকভাবে দশা নিয়ম হবে

$$F=C-P+2\text{।}$$

দশা নিয়ম নির্ণয়: C সংখ্যক সংঘটকসমূহের মধ্যে $(C-1)$ সংখ্যক সংঘটক নির্ণীত হলে অপরটি বিয়োগ করার নিয়ম প্রয়োগ করে নির্ণয় করা যাবে। C সংখ্যক সংঘটক P সংখ্যক দশার মধ্যে বিতরিত হওয়ায় P সংখ্যক দশার সংযুতি নির্ণয়ের জন্য মোট $P\,(C-1)$ সংখ্যক গাঢ়ত্ব উপাদান নির্ণয় করা প্রয়োজন। কিন্তু সাম্যাবস্থার শর্ত অনুসারে দেখা যাচ্ছে যে একটি দশায় কোন সংঘটকের রাসায়নিক বিভব নির্ণয় করলে অপর দশাগুলিতে ঐ সংঘটকের রাসায়নিক বিভব জানা যাবে। রাসায়নিক বিভব গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় বলা যায় যে একটি দশায় একটি সংঘটকের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করলে অপর দশাগুলিতেও ঐ সংঘটকের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা যাবে। অর্থাৎ প্রতি সংঘটকের জন্য $(P-1)$ সংখ্যক গাঢ়ত্ব উপাদান নির্ণয় করার কোন প্রয়োজন নেই। C সংখ্যক সংঘটকের জন্য এই সংখ্যা হবে $C\,(P-1)$। সুতরাং P সংখ্যক দশার সংযুতি নির্ণয়ের জন্য $[P(C-1)-C(P-1)]$ সংখ্যক উপাদান নির্ণয় করতে হবে। পরন্তু সাম্যাবস্থা চাপ ও উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল হওয়ায় ঐ দুটি উপাদানও নির্ণয় করা প্রয়োজন। সুতরাং সাম্যাবস্থায় সংহত মণ্ডলটিকে সম্পূর্ণ জানার জন্য সবচেয়ে কম যে সংখ্যক পরিবর্তনীয় উপাদান (= স্বাতন্ত্র্যমানের সংখ্যা F) নির্ণয় করতে হবে তা হল $[P\,(C-1)-C(P-1)+2]$। অতএব

$$F=P(C-1)-C(P-1)+2$$
$$=C-P+2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (97)$$

যদি এমন হয় যে কোন নির্দিষ্ট দশায় কোন একটি সংঘটক অনুপস্থিত, তাহলে সেইমত নির্ণেয় গাঢ়ত্ব উপাদানের সংখ্যা কমিয়ে নিতে হবে। একই কারণে সাম্যাবস্থা নির্ণায়ক রাসায়নিক বিভবসমূহের সমতানির্দেশক স্বতন্ত্র সমীকরণসমূহের সংখ্যাও হ্রাসপ্রাপ্ত হবে। সেক্ষেত্রে দশা নিয়ম সমীকরণের কোন পরিবর্তন করার প্রয়োজন হবে না।

ফুগাসিটি ও সক্রিয়তা (অ্যাকটিভিটি)
(Fugacity and Activity)

গ্যাসের ফুগাসিটি—সংজ্ঞা: কোন গ্যাসের প্রতিবর্তী ও সমতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (dG) হবে,

$$dG=VdP \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (98)$$

এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাস সম্বলিত মণ্ডলের ক্ষেত্রে আণবিক আয়তন $V = RT/P$ হওয়ায়,

$$dG = RT\frac{dP}{P} = RTdlnP \qquad \cdots \qquad (99)$$

$P =$ গ্যাসের চাপ, $T =$ পরম উষ্ণতা। কিন্তু গ্যাসটি যদি আদর্শ না হয় তাহলে (99) নং সমীকরণ তার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে না। সেক্ষেত্রে P-কে একটি নতুন অপেক্ষক ফুগাসিটি (f) দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যেতে পারে। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ আচরণ থেকে যে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায় তা f অপেক্ষক ব্যবহারের ফলে আর দেখা যাবে না। সুতরাং গ্যাস আদর্শ বা অনাদর্শ যাই হোক না কেন নিচের সমীকরণ তার ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

$$dG = RTdlnf \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (100)$$

(100) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$G = RTlnf + C \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (101)$$

সমাকলন ধ্রুবক C উষ্ণতা ও গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল হবে। এখানে G হল আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব।

কোন গ্যাসের ফুগাসিটি (f), (101) নং সমীকরণ দ্বারা সংজ্ঞায়িত হলেও কোন গ্যাসের আণবিক গিব্‌স্‌-বিভব পরিমাপযোগ্য না হওয়ায় এই সমীকরণ ব্যবহারে বিশেষ অসুবিধার সম্মুখীন হতে হয়। প্রকৃতপক্ষে পরিমাপযোগ্য রাশি হল $\Delta G = G_2 - G_1$ (1 এবং 2 একই গ্যাসের দুটি অবস্থা নির্দেশক)। (101) নং সমীকরণ থেকে একই উষ্ণতায় পাওয়া যায়,

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RTln\frac{f_2}{f_1} \qquad \cdots \qquad (102)$$

(99) নং সমীকরণ থেকে আদর্শ গ্যাসের এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে,

$$\Delta G = RTln\frac{P_2}{P_1} \qquad \cdots \qquad (103)$$

(102) ও (103) নং উভয় সমীকরণই আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়ায় স্পষ্টতই গ্যাসের ফুগাসিটি ও চাপ পরস্পর সমানুপাতিক হবে। সমানুপাতিক ধ্রুবককে 1 ধরলে, আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $f/P = 1$, অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের ফুগাসিটি ও চাপ পরস্পর সমান হবে।

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে f/P ধ্রুবক নয়। কিন্তু চাপ কমাতে থাকলে প্রকৃত গ্যাসের আচরণ আদর্শ গ্যাসের অনুরূপ হতে থাকে এবং খুবই কম চাপে প্রকৃত গ্যাস ও আদর্শ গ্যাসের আচরণের মধ্যে কোন পার্থক্য থাকে না। সুতরাং এই অবস্থাকে প্রামাণিক অবস্থা ধরলে বলা যায় যে কোন গ্যাসের ফুগাসিটি-চাপ অনুপাতের মান চাপহ্রাসের সংগে সংগে 1-এর কাছাকাছি আসে। গাণিতিকভাবে,

$$\underset{P\to 0}{Lt}\frac{f}{P}=1 \quad \text{বা} \quad \frac{f}{P}\to 1 \quad \text{যখন} \quad P\to 0$$

সুতরাং খুবই কম চাপে প্রকৃত গ্যাসের ফুগাসিটি ও চাপ একই হবে। ফুগাসিটির সংজ্ঞা এইভাবে প্রথম নিরূপণ করেন লিউইস (G. N. Lewis, 1901)।

গ্যাসমিশ্রের ক্ষেত্রে ফুগাসিটি : কোন গ্যাসমিশ্রের i-তম উপাদানের রাসায়নিক বিভব (μ_i) পাওয়া যায় (69) নং সমীকরণ অনুসারে। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\mu_i=\mu^\circ_i+RTlnp_i \qquad \cdots \qquad (69)$$

μ°_i-কে i-তম উপাদানের প্রমাণ রাসায়নিক বিভব বলা হয়। p_i হল মিশ্রণে i-তম উপাদানের আংশিক চাপ এবং T হল পরম উষ্ণতা। যেহেতু $p_i=c_iRT$ (c_i = মোলার গাঢ়ত্ব), অতএব নির্দিষ্ট উষ্ণতায় লেখা যায়,

$$\mu_i=\mu^\circ_{ic}+RTlnc_i \qquad \cdots \qquad (104)$$

এবং $$\mu^\circ_{ic}=\mu^\circ_i+RTlnRT \qquad \cdots \qquad (104a)$$

μ°_{ic} বা μ°_i-এর প্রত্যেকেই গ্যাসের প্রকৃতি ও উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। আংশিক চাপ $p_i=x_iP$ হওয়ায়,

$$\mu_i=\mu^\circ_i+RTlnP+RTlnx_i$$
$$=\mu^\circ_{ix}+RTlnx_i \qquad \cdots \qquad (105)$$

এখানে x_i = গ্যাসমিশ্রে i-তম গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশ এবং P = সমগ্র চাপ। প্রমাণ রাসায়নিক বিভব μ°_{ix} চাপ ও উষ্ণতা উভয়ের উপরেই নির্ভরশীল হবে।

প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে উপরোক্ত সিদ্ধান্তসমূহ প্রযোজ্য নয়। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে (69) নং সমীকরণের অনুরূপ সমীকরণ হবে,

$$\mu_i=\mu^\circ+RTlnf_i \qquad \cdots \qquad (106)$$

f_i= নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসমিশ্রের i-তম উপাদানের ফ্যুগাসিটি। (69) ও (106) নং সমীকরণ দুটিকে তুলনা করে দেখা যাচ্ছে যে প্রকৃত গ্যাস যতই আদর্শ গ্যাসের কাছাকাছি আচরণ করবে f_i ততই p_i-এর কাছাকাছি যাবে। আদর্শ আচরণ অত্যল্প চাপে পাওয়া যায়। সুতরাং গ্যাসমিশ্রের সমগ্র চাপ যত কমতে থাকবে ততই f_i/p_i-এর মান 1-এর কাছাকাছি হবে। অর্থাৎ গ্যাসমিশ্রের ক্ষেত্রে অত্যল্প সমগ্র চাপে কোন উপাদানের ফ্যুগাসিটি ঐ উপাদানের আংশিক চাপের সমান হবে। এই হল মিশ্রণে উপস্থিত কোন গ্যাসের ফ্যুগাসিটির সংজ্ঞা। এই সংজ্ঞা অনুসারে μ°_i এবং μ° একই হবে।

সক্রিয়তা ও সক্রিয়তা গুণাংক (Activity and activity coefficient)**:** গ্যাসমিশ্রে উপস্থিত i-তম গ্যাসের (প্রকৃত গ্যাস) রাসায়নিক বিভবকে নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

$$\mu_i = \mu^\circ_{ia} + RT \ln a_i \quad \cdots \quad (107)$$

a_i-কে বলা হয় i-তম গ্যাসের **সক্রিয়তা** (activity)। μ°_{ia} একটি অবাধ ধ্রুবক। (106) ও (107) নং সমীকরণে উপস্থিত μ° এবং μ°_{ia} উভয়েই ধ্রুবক হওয়ায় স্পষ্টতই কোন গ্যাসের সক্রিয়তা ও ফ্যুগাসিটি পরস্পর সমানুপাতিক হবে। μ°_{ia} হল গ্যাসমিশ্রের i-তম উপাদানের রাসায়নিক বিভব যখন $a_i = 1$। আবার আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রমাণ রাসায়নিক বিভব হবে গ্যাসের একক আংশিক চাপে রাসায়নিক বিভবের সমান। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে একক আংশিক চাপের পরিবর্তে একক ফ্যুগাসিটি ধরতে হবে। এখন কোন প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে একক ফ্যুগাসিটির অবস্থা ও একক সক্রিয়তার অবস্থাকে অভিন্ন ধরে এবং এই অবস্থাকে প্রমাণ অবস্থা ধরে দেখা যায় যে μ°_i এবং μ°_{ia}-ও অভিন্ন হবে। সুতরাং কোন গ্যাসের সক্রিয়তা পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ থেকে,

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i \quad \cdots \quad (108)$$

সক্রিয়তা এবং প্রমাণ অবস্থার এইরূপ সংজ্ঞা থেকে স্পষ্টতই গ্যাসমিশ্রের কোন গ্যাসের ফ্যুগাসিটি ও সক্রিয়তা একই হবে। যেহেতু f_i/p_i কোন গ্যাসের আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির পরিমাপ, সেইজন্যই a_i/p_i-ও কোন গ্যাসের আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির পরিমাপ হবে। a_i/p_i-কে γ_i ধরলে $a_i = \gamma_i p_i$ হবে। সেক্ষেত্রে পাওয়া যাবে

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln \gamma_i p_i \quad \cdots \quad (109)$$

γ_i-কে বলা হয় **সক্রিয়তা গুণাংক**। এই সক্রিয়তা গুণাংক গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ আচরণ থেকে তার বিচ্যুতির পরিমাপক। আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে $a_i/p_i = 1$ হওয়ায় $\gamma_i = 1$ হবে।

কোন কোন ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাসের একক মোলার গাঢ়ত্বের অবস্থাকে প্রমাণ অবস্থা ধরা হয়। সেক্ষেত্রে,

$$\mu_i = \mu^\circ_i{}^* + RTlna_{io} \qquad \cdots \qquad (110)$$

$\mu^\circ_i{}^*$ হল গ্যাসের আদর্শ অবস্থায় একক মোলার গাঢ়ত্বে রাসায়নিক বিভব। এর অর্থ এই যে অত্যল্প সমগ্র চাপে কোন গ্যাসের a_i/c_i অনুপাত একের সমান হবে। সেক্ষেত্রে (104a) এবং (110) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$\mu^\circ_i{}^* = \mu^\circ_i + RTlnRT \qquad \cdots \qquad (111)$$

সুতরাং $$\mu_i = \mu^\circ_i + RTlnRT + RTlna_i \qquad \cdots \qquad (112)$$

(108) নং সমীকরণের সংগে তুলনা করে পাওয়া যাবে,

$$RTlnRT + RTlna_{io} = RTlna_i = RTlnf_i$$

বা $$a_{io} = \frac{a_i}{RT} = \frac{f_i}{RT} \qquad \cdots \qquad (113)$$

অতএব দেখা যাচ্ছে যে এই অবস্থায় a_{io}/f_i অনুপাত হবে $1/RT$-এর সমান। (তুলনীয়—আদর্শ গ্যাসের একক আংশিক চাপ অর্থাৎ এক বায়ুমণ্ডল আংশিক চাপের অবস্থাকে প্রমাণ অবস্থা ধরলে সক্রিয়তা-ফুগাসিটি অনুপাত 1 হবে।)

মোলার গাঢ়ত্ব বিষয়ক সক্রিয়তা গুণাংক γ_c হবে a_{ic}/c_i-এর সমান। সুতরাং

$$\gamma_c = \frac{a_{io}}{c_i} = \frac{f_i}{RT\ c_i} \qquad \cdots \qquad (114)$$

তরল এবং কঠিনের বিশুদ্ধ অবস্থার সক্রিয়তাকে ধ্রুবক ধরা হয়।

ফুগাসিটি নির্ণয়ঃ ফুগাসিটি নির্ণয়ের যে বিভিন্ন পদ্ধতি প্রচলিত আছে তার মধ্যে একটিমাত্র নিচে বর্ণনা করা হল।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতায়,

$$RTdlnP = VdP \qquad \cdots \qquad (115)$$

কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে হবে,

$$RTdlnf = VdP \quad \cdots \quad (116)$$

f = ফুগাসিটি। সুতরাং

$$\left(\frac{\partial lnf}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT} \quad \cdots \quad (117)$$

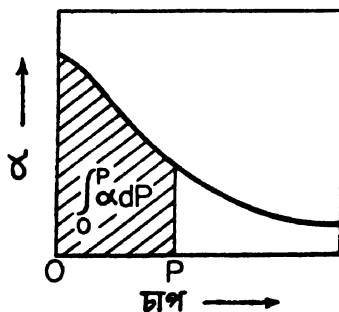
V এক্ষেত্রে গ্যাসের আণবিক আয়তন এবং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে RT/P-এর সমান কিন্তু প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে $V = RT/P$ হবে না। সেক্ষেত্রে একটি রাশি α কল্পনা করা যাক, যার সংজ্ঞা হবে নিচের মত

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \text{ বা } V = \frac{RT}{P} - \alpha \quad \cdots \quad (118)$$

(116) নং সমীকরণে V-এর এই মান বসিয়ে পাওয়া যাবে,

$$RTdlnf = RT\frac{dP}{P} - \alpha dP$$

বা $$dlnf = dlnP - \frac{\alpha}{RT}dP$$

বা $$dln\frac{f}{P} = -\frac{\alpha}{RT}dP \quad \cdots \quad (119)$$

চিত্র 4·1. ফুগাসিটি নির্ণয়

অত্যল্প চাপ (প্রায় শূন্য চাপ) এবং কোন নির্দিষ্ট চাপ P-এর মধ্যে সমাকলিত করে (119) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$ln\frac{f}{P} = -\frac{1}{RT}\int_0^P \alpha dP$$

বা $$lnf = lnP - \frac{1}{RT}\int_0^P \alpha dP \qquad \cdots \qquad (120)$$

শূন্য চাপে lnf/P-কে শূন্য ধরা হল, কেননা শূন্য চাপে $f/P = 1$.

বিভিন্ন চাপে আণবিক আয়তন নির্ণয় করে α নির্ণয় করা যায়। α-কে P-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায়, 0 থেকে P চাপ পর্যন্ত সেই লেখ এবং অক্ষদ্বয় দ্বারা সীমিত ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফলই হবে $\int_0^P \alpha dP$-এর সমান। এইভাবে কোন গ্যাসের ফুগাসিটি নির্ণয় করা যায়।

নার্ন্‌স্টের তাপ উপপাদ্য (Nernst's Heat theorem)ঃ গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণকে নিচের মত লেখা যায়,

$$\Delta G - \Delta H = T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \qquad (121)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে $[\partial(\Delta G)/\partial T]$-এর মান যদি অসীম না হয় তাহলে পরম শূন্য উষ্ণতায় ΔG ও ΔH সমান হবে। পরীক্ষামূলকভাবে দেখা যায় যে উষ্ণতা হ্রাসের সংগে $\partial(\Delta G)/\partial T$-এর মান হ্রাস পায়। নার্ন্‌স্ট্‌ (W. Nernst, 1906) বলেন যে উষ্ণতা কমিয়ে কমিয়ে $0°K$-এ নিয়ে এলে $\partial(\Delta G)/\partial T$-এর মান অসীমপথের (asymptotically) আকারে হ্রাসপ্রাপ্ত হয়ে শূন্যে পরিণত হয়। এর অর্থ এই যে $0°K$-এর কাছাকাছি উষ্ণতায় ΔG ও ΔH-এর মান প্রায় একই হবে। একেই **নার্ন্‌স্টের তাপ উপপাদ্য** বলা হয়। গাণিতিকভাবে এই উপপাদ্য হবে,

$$\underset{T=0}{Lt}\frac{d(\Delta G)}{dT} = \underset{T=0}{Lt}\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0 \qquad (122)$$

$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = -\Delta S$ এবং $\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = \Delta C_P$ হওয়ায় তাপ উপপাদ্য থেকে পাওয়া যায়,

$$\underset{T=0}{Lt}\,\Delta S = 0 \quad \text{এবং} \quad \underset{T=0}{Lt}\,\Delta C_P = 0 \qquad (123)$$

$0°K$ উষ্ণতায় গ্যাসের অস্তিত্ব না থাকায় তাপ উপপাদ্য গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়। তরলের ক্ষেত্রেও এই উপপাদ্য প্রযোজ্য নয়—এরূপ মনে

করার কারণ আছে। সুতরাং তাপ উপপাদ্য কেবলমাত্র কঠিনের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

সংজ্ঞানুসারে, $\Delta C_P = \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_P = T\left[\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right]_P$

বা স্থিরচাপে $d(\Delta S) = \Delta C_P \frac{dT}{T}$ ... (124)

(124) নং সমীকরণের সাধারণ সমাকলনের ফলে পাওয়া যায়,

$$\Delta S = \int^T \Delta C_P \frac{dT}{T} + I_0 \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (125)$$

$\Delta C_P/T$-এর মান হয় সসীম নয় শূন্য। তাপ উপপাদ্য অনুসারে $0°K$ উষ্ণতায় $\Delta S = 0$ হওয়ায় I_0-এর মানও শূন্য হবে। সুতরাং

$$\Delta S = \int_0^T \Delta C_P \frac{dT}{T} \quad \cdots \quad (126)$$

যেহেতু $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

অতএব $\Delta G = \Delta H - T\int_0^T \Delta C_P \frac{dT}{T}$ ... (127)

আধেয় তাপের পরিবর্তন এবং তাপগ্রাহিতার অপেক্ষকের পরিবর্তন নির্ণয় করে (127) নং সমীকরণ অনুসারে ΔG নির্ণয় করা সম্ভব।

তাপগতিবিদ্যার তৃতীয় সূত্র এবং এনট্রপির পরীক্ষামূলক নির্ণয় (The third law of Thermodynamics and experimental determination of entropy)ঃ নার্ন্‌স্টের তাপ উপপাদ্য অনুসারে $0°K$ উষ্ণতায় ΔC_P-এর মান শূন্য হবে। এর অর্থ হল এই যে $0°K$ উষ্ণতায় বিক্রিয়ক ও জাত দ্রব্যসমূহের তাপগ্রাহিতা একই হবে, অর্থাৎ $0°K$ উষ্ণতায় সকল পদার্থের তাপগ্রহিতা একই হবে। কঠিনের তাপগ্রাহিতার ক্ষেত্রে আলোকের কোয়াণ্টামবাদ প্রয়োগ করে দেখা যায় যে $0°K$ উষ্ণতায় কঠিনের তাপগ্রাহিতা শূন্য হয়। গাণিতিকভাবে,

$$\underset{T=0}{Lt}\, \Delta C_P = 0 \quad \cdots \quad (128)$$

আবার তাপ উপপাদ্য অনুসারে $0°K$ উষ্ণতায় ΔS-এর সীমান্ত মান শূন্য হবে। এর দ্বারা বোঝা যায় যে $0°K$ উষ্ণতায় সকল পদার্থের একই এনট্রপি

হবে। কোন পদার্থের $T°K$ ও $0°K$ উষ্ণতার মধ্যে এনট্রপি-পার্থক্য, $\Delta S(=S_T-S_0)$, হবে,

$$\Delta S=S_T-S_0=\int_0^T \frac{C_P}{T}dT \quad \cdots \quad (129)$$

যেহেতু C_P/T সসীম রাশি (শূন্যও হতে পারে) সুতরাং S_T-S_0-ও ধনাত্মক বা শূন্য হবে, অর্থাৎ $0°K$ উষ্ণতায় কোন পদার্থের এনট্রপি হবে ক্ষুদ্রতম। প্ল্যাংক (Max Planck, 1912) বলেন যে, বিশুদ্ধ কঠিন ও তরলের এনট্রপির মান উষ্ণতা হ্রাসের সংগে হ্রাসপ্রাপ্ত হয় এবং $0°K$ উষ্ণতায় এনট্রপির সীমান্ত মান শূন্য হয়। দেখা গেছে এই ধারণা কঠিনের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হলেও তরলের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হয় না। কঠিনের ক্ষেত্রে প্ল্যাংকের এই ধারণা থেকেই **তাপগতিবিদ্যার তৃতীয় সূত্রের** উদ্ভব। সূত্রটি হল, পরমশূন্য উষ্ণতায় কোন কঠিন বা তরলের এনট্রপি শূন্য হবে।

এখন বিশুদ্ধ কঠিনের ক্ষেত্রে $S_0=0$ হওয়ায় (129) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$S_T=\int_0^T C_P\frac{dT}{T}=\int_0^T C_P d\ln T \quad \cdots \quad (130)$$

দেখা যাচ্ছে যে $T°K$ উষ্ণতায় কোন কঠিন পদার্থের এনট্রপি মান S_T নির্ণয় করতে হলে নিম্ন উষ্ণতায় তাপগ্রাহিতার মান জানা আবশ্যক। বিশেষ ধরনের ক্যালরিমিটারে এই ধরনের পরিমাপ করা হয়। তাপগ্রাহিতা C_P-কে $\ln T$-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায়, $0°K$ উষ্ণতা থেকে $T°K$ উষ্ণতা পর্যন্ত লেখ ও $\ln T$ অক্ষ দ্বারা সীমাবদ্ধ ক্ষেত্রের ক্ষেত্রফল থেকে $\int_0^T C_P d\ln T$-এর মান নির্ণয় করা হয়। এই উষ্ণতান্তরে ভৌত অবস্থার পরিবর্তন ঘটলে সেই পরিবর্তন সংক্রান্ত এনট্রপি, L/T, লেখ থেকে প্রাপ্ত মানের সংগে যোগ করতে হয়। খুব কম উষ্ণতায় ডিবাই সমীকরণ অনুসারে তাপগ্রাহিতার মান নির্ণয় করা হয়।

পাঠভিত্তিক প্রশ্নাবলী

1. নিম্নোক্ত পরিবর্তনের জন্য কাজ-অপেক্ষক ও গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন হিসাব কর।

20 গ্রাম হিলিয়াম ($t=100°C$, $p=100$ বায়ুমণ্ডল) → 20 গ্রাম হিলিয়াম ($t=100°C$, $p=1{\cdot}0$ বায়ুমণ্ডল)

[$\Delta A=\Delta G=-170{\cdot}7$ কি. ক্যা.]

2. 12 গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের আয়তন $27°C$ উষ্ণতায় সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে 5 লিটার থেকে 60 লিটার করা হল। মুক্তশক্তির (গিব্‌স্‌-বিভবের) পরিবর্তন কত হবে ? [$-17·88$ কি. ক্যা.]

3. $100°C$ ও 10 অ্যাটমসফিয়ার চাপে রক্ষিত 36 গ্রাম জলকে $100°C$ ও 0·01 অ্যাটমসফিয়ার চাপে বাষ্পে পরিণত করা হল। $100°C$ উষ্ণতায় 1 গ্রাম জলের আয়তন 1 মিলিলিটার এবং জলীয় বাষ্পকে আদর্শ গ্যাসের ন্যায় ধরে নিয়ে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন হিসাব কর।

[$-10·24$ কি. ক্যা.]

4. $37°C$ উষ্ণতায় সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে 12 গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের আয়তন 55 লিটার থেকে 1000 লিটারে পরিবর্তিত করা হল। মুক্তশক্তির (G) সমগ্র পরিবর্তন ক্যালরিতে হিসাব কর। [-21590 ক্যা.]

5. $100°C$-এ রক্ষিত 1 গ্রাম অণু জলকে $100°C$ ও 0·5 অ্যাটমসফিয়ার চাপে বাষ্পে পরিণত করার জন্য একটি প্রতিবর্তী ক্রিয়া বর্ণনা কর। ক্রিয়াটির সংগে জড়িত আধেয় তাপের ও মুক্তশক্তির পরিবর্তন হিসাব কর। অপ্রতিবর্তী ভাবে সংঘটিত হলে এই রাশিগুলি কিভাবে প্রভাবিত হবে ? জলীয় বাষ্পকে আদর্শ গ্যাস হিসাবে কল্পনা কর। জলের বাষ্পীভবন তাপ = 540 ক্যা./গ্রা.।

[9.72 কি. ক্যা. ; -517.1 ক্যা.। অপ্রতিবর্তী একই হবে।]

6. $27°C$ ও 2 বায়ুমণ্ডল চাপে রক্ষিত 1 গ্রাম অণু একটি আদর্শ গ্যাসকে সমতাপীয় ভাবে প্রসারিত করা হল দুই ভাবে—(i) প্রতিবর্তী ভাবে যতক্ষণ না চাপ 1 বায়ুমণ্ডল হয় ; (ii) স্থির বহিঃস্থ চাপ 1 বায়ুমণ্ডলের বিপরীতে। প্রতিক্ষেত্রে হিসাব কর—গ্যাস কর্তৃক শোষিত তাপ, আন্তরশক্তির পরিবর্তন, এনৃথ্যালপির পরিবর্তন এবং মুক্তশক্তির পরিবর্তন।

[(i) 415·9 ক্যা., 0 ক্যা., 0 ক্যা., $-415·9$ ক্যা. ;
(ii) 297 ক্যা., 0 ক্যা., 0 ক্যা., $-415·9$ ক্যা.।]

7. $25°C$ ও 10 বায়ুমণ্ডল চাপে এক গ্রাম অণু SO_2-গ্যাসের গিব্‌স্‌-বিভব কত ? ($G°_{SO_2} = -71·8$ কি. ক্যা./গ্রাম অণু)

[$-70·43$ কি. ক্যা.]

[সংকেত—দেওয়া আছে, 1 বায়ুমণ্ডল চাপে গিব্‌স্‌-বিভব = $-71·8$ কি. ক্যা./গ্রাম অণু। উষ্ণতা $298°K$ = ধ্রুবক। চাপকে 10 বায়ুমণ্ডলে পরিণত করার ΔG হিসাব করতে হবে।]

8. নির্দিষ্ট চাপে সংঘটিত একটি প্রক্রিয়ার মুক্তশক্তি-পরিবর্তন $20°C$-এ $-21{\cdot}00$ কি. ক্যা./গ্রাম অণু এবং $40°C$-এ $-20{\cdot}00$ কি. ক্যা./গ্রাম অণু। ঐ প্রক্রিয়াটির জন্য $30°C$ উষ্ণতায় এনট্রপির পরিবর্তন (ΔS) এবং আধেয় তাপের পরিবর্তন (ΔH) হিসাব কর।

[$-0{\cdot}05$ কি. ক্যা./ডিগ্রী./গ্রাম অণু ; $-36{\cdot}65$ কি. ক্যা.]

9. প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতাবৃদ্ধির জন্য বেনজিনের বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায় $23{\cdot}3$ মি.মি. স্ফুটনাংকের ($80{\cdot}2°C$) কাছাকাছি উষ্ণতায়। স্ফুটনাংকে তরল বেনজিনের ঘনত্ব $= 0{\cdot}8154$ এবং বেনজিন বাষ্পের ঘনত্ব $= 0{\cdot}0026$ গ্রাম/ঘ. সে.। ক্যালরি প্রতি গ্রামে বেনজিনের বাষ্পীভবন তাপ নির্ণয় কর।

[$100{\cdot}2$]

10. $99°C$ উষ্ণতায় জলের স্ফুটন ঘটলে ব্যারোমিটারের উচ্চতা কত হবে ? জলের বাষ্পীভবন তাপ $= 536$ ক্যা./গ্রা.। [$734{\cdot}7$ মি.মি.]

11. প্রমাণ চাপে জলের স্ফুটনাংক $100°C$ এবং এর বাষ্পীভবন তাপ 540 ক্যা./গ্রা.। $60°C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ কত ?

[159 মি.মি. পারদ]

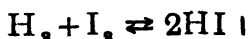
12. কত চাপে জলের স্ফুটন হবে $102°C$ উষ্ণতায় ? জলের বাষ্পীভবন তাপ 536 ক্যা./গ্রা.। [$81{\cdot}3$ সে.মি. পারদ]

13. $90°C$ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ হিসাব কর। $90-100°C$ উষ্ণতান্তরে জলের বাষ্পীভবন তাপ 542 ক্যা./গ্রা.। [$527{\cdot}7$ মি.মি.]

পঞ্চম অধ্যায়

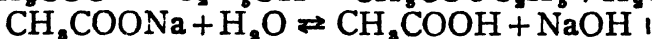
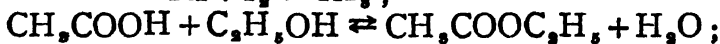
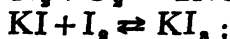
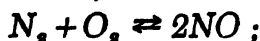
রাসায়নিক সাম্য (Chemical Equilibrium)

উভমুখী বিক্রিয়া (Reversible reactions) : অভিজ্ঞতা থেকে দেখা যায় যে রাসায়নিক বিক্রিয়াসমূহ এমনভাবে সংঘটিত হয় যে বিক্রিয়ক পদার্থসমূহের মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে জাত পদার্থসমূহ আবার নিজেদের মধ্যে বিক্রিয়া সংঘটিত করে কিছু পরিমাণ বিক্রিয়ক পদার্থ পুনরুৎপাদন করে। যেমন হাইড্রোজেন ও আয়োডিনের মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে জাত হাইড্রোজেন আয়োডাইড অণু কিছু পরিমাণে ভেঙে যায় এবং হাইড্রোজেন ও আয়োডিন কিছু পরিমাণে পুনরুৎপাদিত হয়। অর্থাৎ এই বিক্রিয়াটি দুটি বিক্রিয়ার সমন্বয়ে গঠিত এবং একে নিচের মত লেখা যায় :

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI \text{ ।}$$

→ দ্বারা নির্দেশিত বিক্রিয়াকে **অভ্যগ্র বিক্রিয়া** (forward reaction) এবং ← দ্বারা নির্দেশিত বিক্রিয়াকে **প্রত্যগ্র বিক্রিয়া** (backward reaction) বলা হয়। অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়া একই সংগে ঘটমান হলে সমগ্র বিক্রিয়াটিকে **উভমুখী বিক্রিয়া** (reversible reaction) বলা হয়। এই ধরনের বিক্রিয়ার প্রধানতম বৈশিষ্ট্য এই যে এই বিক্রিয়ার কখনও সমাপ্তি ঘটে না, পরন্তু বিক্রিয়া শুরু হবার কিছু সময় পরে একটি **স্থির অবস্থা** (steady state) সৃষ্ট হয়। এই অবস্থায় আপাতভাবে মণ্ডলে কোন বিক্রিয়া সংঘটিত হয় না। প্রকৃত ঘটনা হল এই যে এই অবস্থায় অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার একই হয়। এই অবস্থাকে **রাসায়নিক সাম্যাবস্থা** (chemical equilibrium state) বলা হয়। সকল রাসায়নিক বিক্রিয়াই উভমুখী, কিন্তু বহু বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার অবস্থান ঘটে একপ্রান্তে, যার ফলে আপাতভাবে মনে হয় বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণভাবে একমুখী।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থা উষ্ণতা, চাপ, বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থসমূহের গাঢ়ত্ব, মণ্ডলে অপর কোন পদার্থ যোগ করা প্রভৃতির উপর নির্ভরশীল। এইসব পরিবর্তনীয় উপাদানের কোনটির পরিবর্তন ঘটালে সাম্যাবস্থা বিনষ্ট হয় এবং নতুনভাবে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়। অর্থাৎ নিয়ন্ত্রণকারী শর্তসমূহের পরিবর্তনের ফলে সাম্যাবস্থা স্থান পরিবর্তন করে। এই কারণে রাসায়নিক

সাম্যাবস্থাকে **গতিশীল সাম্যাবস্থা** (dynamic equilibrium) বলা হয়। কয়েকটি সাধারণ উভমুখী বিক্রিয়া নিচে উল্লেখ করা হল :

$$N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO\ ;$$
$$KI+I_2 \rightleftharpoons KI_3\ ;$$
$$CH_3COOH+C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5+H_2O\ ;$$
$$CH_3COONa+H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH+NaOH\ ।$$

ভর প্রভাব সূত্র (Law of mass action) : রাসায়নিক বিক্রিয়ার বেগ বা হার বলতে প্রতি একক সময়ে বিক্রিয়ার পরিমাণ বোঝায়। বিক্রিয়ার পরিমাণ বিক্রিয়ক দ্রব্যের গাঢ়ত্বহ্রাস বা জাত দ্রব্যের গাঢ়ত্ববৃদ্ধির পরিমাপ থেকে নির্ণয় করা হয়। কোন বিক্রিয়ার হারের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ক দ্রব্যের পরিমাণ যে একটি অতি প্রয়োজনীয় উপাদান তা অনেককাল আগে থেকেই বৈজ্ঞানিকগণ উপলব্ধি করেন। বিভিন্ন সময়ে বিভিন্ন বৈজ্ঞানিক বিক্রিয়ক দ্রব্যসমূহের পারস্পরিক আসক্তি (affinity) নির্ণয় করবার চেষ্টা করেন বিভিন্ন উপায়ে। দেখা যায় যে অ্যাসিডে কোন ধাতুর দ্রবীভূত হওয়ার হার অ্যাসিডের গাঢ়ত্বের সংগে সমানুপাতিক হয়। 1864 থেকে 1867 সালের মধ্যে গুলড্‌বারগ এবং ওয়াগে (C. M. Guldberg and P. Waage) দেখান যে রাসায়নিক আসক্তিসমূহের পারস্পরিক তুলনার জন্য উভমুখী গতিশীল সাম্য কল্পনা করাই সর্বশ্রেষ্ঠ উপায়। এই ধারণার বশবর্তী হয়ে তাঁরা **ভর প্রভাব সূত্র** আবিষ্কার করেন। সূত্রটি এরূপ—**নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন সময়ে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার ঐ সময়ে মণ্ডলে উপস্থিত প্রতিটি বিক্রিয়কের সক্রিয় ভরের সাথে সমানুপাতিক।** দ্রবণ বা গ্যাসের ক্ষেত্রে সক্রিয় ভর মোলার গাঢ়ত্বের সমান হবে বলেও তাঁরা মত প্রকাশ করেন। বিশুদ্ধ তরল ও কঠিনের ক্ষেত্রে সক্রিয় ভর ধ্রুবক, কেননা এইসব বিক্রিয়কের পরিমাণের উপর বিক্রিয়ার হার নির্ভর করে না। পরবর্তী কালে দেখা যায় যে আদর্শ ক্ষেত্রেই কোন পদার্থের সক্রিয় ভর তার মোলার গাঢ়ত্বের সমান হয়। অনাদর্শ দ্রবণ বা গ্যাসের ক্ষেত্রে কখনই সক্রিয় ভর মোলার গাঢ়ত্বের সমান হয় না, পরন্তু সক্রিয় ভর সর্বক্ষেত্রে মোলার গাঢ়ত্বের চেয়ে কম হয়। এজন্য মোলার গাঢ়ত্বের স্থলে সক্রিয়তা ব্যবহার করা যুক্তিযুক্ত। কোন পদার্থের সক্রিয়তা a এবং মোলার গাঢ়ত্ব c-এর মধ্যে সম্পর্ক হল $a=\gamma c$। γ-কে বলা হয় সক্রিয়তা গুণাংক। একটি আদর্শ মণ্ডলে নিম্নোক্ত বিক্রিয়া ঘটলে,

$$A+B=C+D$$

বিক্রিয়ার হার ∝ $c_A c_B$ হবে।

অর্থাৎ বিক্রিয়ার হার $= k\ c_A c_B$ ··· (1)

k-কে প্রথমে আসক্তি গুণাংক বলা হলেও পরবর্তী কালে একে বেগধ্রুবক বা **বিশিষ্ট বিক্রিয়া হার** (specific reaction rate) বলা হয়। লক্ষণীয় যে বিক্রিয়ক দ্রব্যসমূহের একক গাঢ়ত্বে বিক্রিয়ার হার k-এর সমান। এই হল বেগ ধ্রুবকের ভৌত তাৎপর্য। মণ্ডলটি অনাদর্শ হলে,

বিক্রিয়ার হার $= k\ a_A a_B$ হবে। $a =$ সক্রিয়তা (activity)। ··· (2)

অর্থাৎ বিক্রিয়ার হার $= k\ c_A c_B\ \gamma_A \gamma_B$ হবে। ··· (3)

আদর্শ গ্যাসীয় মণ্ডলের ক্ষেত্রে বিক্রিয়কসমূহের মোলার গাঢ়ত্ব ও আংশিক চাপ পরস্পর সমানুপাতিক হওয়ায় মোলার গাঢ়ত্বের পরিবর্তে বিক্রিয়কের আংশিক চাপও ব্যবহার করা যায়। সেক্ষেত্রে,

বিক্রিয়ার হার $= k'\ p_A p_B$ হবে। $p =$ আংশিক চাপ।

$$aA + bB + \cdots = lL + mM + \cdots$$

এরূপ একটি সাধারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে

বিক্রিয়ার হার $= k(c_A c_A \cdots a$ সংখ্যক পদ$) \times (c_B c_B \cdots b$ সংখ্যক পদ$) \times \cdots$

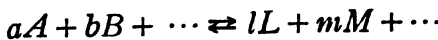
$= k c_A{}^a c_B{}^b \cdots$ ··· ··· (4)

গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, হার $= k' p_A{}^a p_B{}^b$ ··· (5)

সক্রিয়তা ব্যবহার করলে, হার $= k\ a_A{}^a a_B{}^b$ ··· (6)

স্মর্তব্য k **উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল**।

সাম্যধ্রুবক (Equilibrium constant) : একটি সাধারণ উভমুখী বিক্রিয়া ধরা যাক,

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows lL + mM + \cdots$$

ভর প্রভাব সূত্র অনুসারে,

অভ্যগ্র বিক্রিয়ার হার $= k_1 a_A{}^a a_B{}^b \cdots$

এবং প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার $= k_2 a_L{}^l a_M{}^m \cdots$

k_1 এবং k_2 যথাক্রমে অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার বেগধ্রুবক। সাম্যাবস্থায়

শর্তানুসারে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হলে অভ্যগ্র বিক্রিয়ার হার ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার পরস্পর সমান হবে। সুতরাং সাম্যাবস্থায়

$$k_1 a_A{}^a a_B{}^b \cdots = k_2 a_L{}^l a_M{}^m \cdots$$

বা $$\frac{a_L{}^l a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a a_B{}^b \cdots} = \frac{k_1}{k_2} = K = \text{ধ্রুবক।} \quad \cdots \quad (7)$$

K ধ্রুবককে এই বিক্রিয়ার **সাম্যধ্রুবক** বলা হয়। এই ধ্রুবক অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকদ্বয়ের অনুপাত মাত্র। হার ধ্রুবক যেহেতু উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল, অতএব K-ও উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল হবে। অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় K-এর মান নির্দিষ্ট হবে।

একইভাবে আদর্শ ক্ষেত্রে হবে,

$$K_c = \frac{c_L{}^l c_M{}^m \cdots}{c_A{}^a c_B{}^b \cdots} \quad \cdots \quad (8)$$

এবং সমগ্র বিক্রিয়াটি গ্যাসীয় অবস্থায় সংঘটিত হলে হবে

$$K_p = \frac{p_L{}^l p_M{}^m \cdots}{p_A{}^a p_B{}^b \cdots} \quad \cdots \quad (9)$$

অন্তপ্রত্যয় c এবং p ব্যবহার করে সাম্যধ্রুবককে বিক্রিয়কসমূহের মোলার গাঢ়ত্ব (c) বা আংশিক চাপ (p) দ্বারা যে প্রকাশ করা হয় তা বোঝান হচ্ছে।

অনেক ক্ষেত্রে গাঢ়ত্বকে আণবিক ভগ্নাংশ (x) দ্বারাও প্রকাশ করা হয়। সেক্ষেত্রে সাম্যধ্রুবকের আর এক রূপ হবে,

$$K_x = \frac{x_L{}^l x_M{}^m \cdots}{x_A{}^a x_B{}^b \cdots} \quad \cdots \quad (10)$$

অনাদর্শ মণ্ডলের ক্ষেত্রে,

$$K = \frac{a_L{}^l a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a a_B{}^b \cdots} = \frac{c_L{}^l c_M{}^m \cdots}{c_A{}^a c_B{}^b \cdots} \times \frac{\gamma_L{}^l \gamma_M{}^m}{\gamma_A{}^a \gamma_B{}^b}$$

$$= K_c . \frac{\gamma_L{}^l \gamma_M{}^m \cdots}{\gamma_A{}^a \gamma_B{}^b \cdots} \quad \cdots \quad (11)$$

γ হল সক্রিয়তা গুণাংক এবং $a = \gamma c$।

সাম্যধ্রুবকের বিভিন্ন রূপের পারস্পরিক সম্পর্ক: গ্যাসমিশ্রণে কোন উপাদানের (i-তম) আংশিক চাপ (p_i) ও মণ্ডলের সমগ্র চাপ (P)-এর

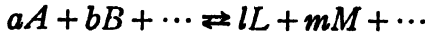
মধ্যে সম্পর্ক হল $p_i = x_i P$; $x_i = i$-তম উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে,

$$p_i V = n_i RT$$

বা $$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \quad \cdots \quad (12)$$

কারণ $n_i/V = i$-তম উপাদানের মোলার গাঢ়ত্ব c_i। n_i = মিশ্রণের i-তম উপাদানের গ্রাম অণুর সংখ্যা। V, R এবং T-এর অর্থ আগের ন্যায়।

সাধারণ গ্যাসীয় বিক্রিয়া

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons lL + mM + \cdots$$

-এর ক্ষেত্রে,

$$K_p = \frac{p_L{}^l p_M{}^m \cdots}{p_A{}^a p_B{}^b \cdots} = \frac{(c_L RT)^l (c_M RT)^m \cdots}{(c_A RT)^a (c_B RT)^b \cdots}$$

$$= \frac{c_L{}^l c_M{}^m \cdots}{c_A{}^a c_B{}^b \cdots} \times (RT)^{(l+m+\cdots)-(a+b+\cdots)}$$

$$= K_c (RT)^{\Delta n} \quad \cdots \quad (13)$$

$\Delta n = (l + m + \cdots) - (a + b + \cdots)$ = বিক্রিয়ার ফলে অণুসংখ্যার বৃদ্ধি। (13) নং সমীকরণ K_p এবং K_c-এর মধ্যে সম্পর্ক নির্দেশক।

আবার,

$$K_p = \frac{p_L{}^l p_M{}^m \cdots}{p_A{}^a p_B{}^b \cdots} = \frac{(x_L P)^l (x_M P)^m \cdots}{(x_A P)^a (x_B P)^b \cdots}$$

$$= \frac{x_L{}^l x_M{}^m \cdots}{x_A{}^a x_B{}^b \cdots} \times P^{(l+m+\cdots)-(a+b+\cdots)}$$

$$= K_x P^{\Delta n} \quad \cdots \quad (14)$$

(14) নং সমীকরণ K_p ও K_x-এর মধ্যে সম্পর্ক নির্দেশক। (13) ও (14) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$K_x P^{\Delta n} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

বা $$K_x = K_c (RT/P)^{\Delta n} \quad \cdots \quad (15)$$

$$= K_c V^{\Delta n} \quad \cdots \quad (16)$$

$V = RT/P$ = গ্রাম আণবিক আয়তন। (15) ও (16) নং সমীকরণ K_p ও K_c-এর মধ্যে সম্পর্ক নির্দেশক।

তাপগতিক উপায়ে ভরপ্রভাব সূত্র নিরূপণ (Thermodynamic derivatiom of the law of mass action) : পূর্বে বর্ণিত সাধারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মণ্ডলটি সাম্যাবস্থায় আছে ধরা যাক। এই মণ্ডলের উষ্ণতা ও সমগ্র চাপ স্থির রেখে adn গ্রাম অণু A, bdn গ্রাম অণু B, ··· এর মধ্যে বিক্রিয়া ঘটিয়ে ldn গ্রাম অণু L, mdn গ্রাম অণু M ··· প্রভৃতি পদার্থ উৎপন্ন করা হল ধরা যাক। dn = গ্রাম অণু সংখ্যার অত্যণুক পরিবর্তন। এই অতিক্ষুদ্র পরিবর্তনের ফলে সাম্যাবস্থার কোন প্রকৃত পরিবর্তন হবে না। এই অবস্থায় মণ্ডলের সমগ্র গিব্‌স্-বিভবের যে অতিক্ষুদ্র পরিবর্তন, $(dG)_{T,P}$, ঘটবে তা শূন্যের সমান হবে, কারণ সাম্যাবস্থায় পরিবর্তনের তাপগতিক শর্ত হল, $(dG)_{T,P} = 0$।

$\mu_A, \mu_B, \cdots \mu_L, \mu_M \cdots$ প্রভৃতি যথাক্রমে $A, B, \cdots L, M, \cdots$ প্রভৃতি পদার্থের রাসায়নিক বিভব হলে, গিব্‌স্-ডুহেম সমীকরণ অনুসারে সাম্যাবস্থায় পাওয়া যাবে,

$$(dG)_{T,P} = \mu_L(ldn) + \mu_M(mdn) + \cdots - \mu_A(adn) - \mu_B(bdn) - \cdots = 0 \quad \cdots \quad (17)$$

অর্থাৎ $$l\mu_L + m\mu_M + \cdots = a\mu_A + b\mu_B + \cdots \quad \cdots \quad (18)$$

কোন পদার্থের সক্রিয়তা a_i হলে, তার রাসায়নিক বিভব হবে,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTlna_i \quad \cdots \quad (19)$$

μ_i° = পদার্থটির প্রমাণ রাসায়নিক বিভব। পদার্থটি যদি আদর্শ গ্যাস হয়, তাহলে

$$\mu^i = \mu^\circ_{ip} + RTlnp_i \quad \cdots \quad (20)$$

বা $$\mu_i = \mu^\circ_{ic} + RTln\, c_i \quad \cdots \quad (21)$$

বা $$\mu_i = \mu^\circ_{ix} + RTlnx_i \quad \cdots \quad (22)$$

p_i, c_i, x_i প্রভৃতি যথাক্রমে পদার্থটির আংশিক চাপ, মোলার গাঢ়ত্ব, আণবিক ভগ্নাংশ এবং $\mu^\circ_{ip}, \mu^\circ_{ic}, \mu^\circ_{ix}$ প্রভৃতি উপযুক্ত অবস্থায় প্রমাণ

রাসায়নিক বিভব। (18) নং সমীকরণে μ পদগুলির মান বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$l\mu^\circ_L + lRTlna_L + m\mu^\circ_M + mRTlna_M \cdots$$
$$= a\mu^\circ_A + aRTlna_A + b\mu^\circ_B + bRTlna_B + \cdots$$

বা $RT\ ln\ \dfrac{a_L{}^l a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a a_B{}^b \cdots} = a\mu^\circ_A + b\mu^\circ_B + \cdots - l\mu^\circ_L - m\mu^\circ_M - \cdots$

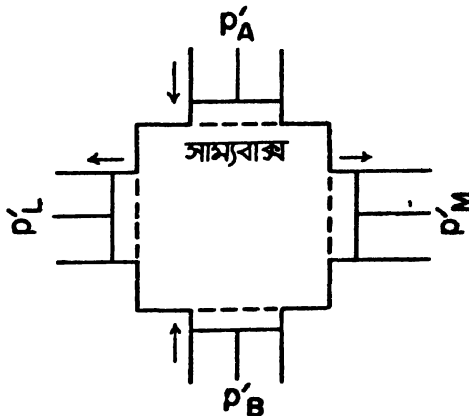
$$\cdots \qquad (23)$$

স্থির উষ্ণতায় μ°-মান ধ্রুবক হওয়ায়,

$$RT\ ln\ \frac{a_L{}^l a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a a_B{}^b \cdots} = \text{ধ্রুবক} \qquad (24)$$

অর্থাৎ $\dfrac{a_L{}^l a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a a_B{}^b \cdots} =$ ধ্রুবক $= K$ (সাম্যধ্রুবক) $\cdots$ (25)

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে আংশিক চাপ, মোলার গাঢ়ত্ব বা আণবিক ভগ্নাংশ ব্যবহার করে অনুরূপভাবে K_p, K_c বা K_x-এর সমীকরণ নির্ণয় করা যাবে। সাম্যধ্রুবক যেহেতু ভরপ্রভাব সূত্রের ফলশ্রুতি, অতএব এই ধ্রুবকের সমীকরণ নির্ণয় করার অর্থই হল ভরপ্রভাব সূত্র নিরূপণ।

বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ (The reaction isotherm) : একটি সাম্যবাক্স কল্পনা করা যাক। সাম্যবাক্স হল কল্পিত বিরাটকায়

চিত্র 5·1. সাম্যবাক্স

বাক্স যার দেয়ালগুলি আপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা নির্মিত এবং একেকটি দেয়াল কেবলমাত্র একেকটি পদার্থের পক্ষে প্রবেশ্য। বাক্সটির মধ্যে পূর্ববর্ণিত সাধারণ গ্যাসীয় (আদর্শ) বিক্রিয়া ঘটছে, $aA+bB+\cdots \rightleftharpoons lL+mM+\cdots$। বাক্সটির উষ্ণতা T এবং সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হবার পর বিভিন্ন পদার্থের আংশিক চাপ যথাক্রমে p'_A, $p'_B,\cdots p'_L$, p'_M, $\cdots$ ধরা যাক। বাক্সটির আয়তন এত বড় যে সাম্যাবস্থায় অল্প পরিমাণ কোন পদার্থ বাক্সটিতে যোগ করা হলে বা বাক্সটি থেকে বের করে নিলে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন ঘটবে না মনে করা যাক।

এই অবস্থায় T উষ্ণতায় a গ্রাম অণু A, b গ্রাম অণু $B\cdots$ প্রভৃতিকে তাদের অবাধ আংশিক চাপ যথাক্রমে p_A, $p_B,\cdots$ প্রভৃতি থেকে p'_A, $p'_B\cdots$ প্রভৃতিতে পরিবর্তিত করে উপযুক্ত দেয়ালের মাধ্যমে সাম্যবাক্সে প্রবিষ্ট করানো হল। ফলে মণ্ডলের গিবস্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG_1) হবে,

$$\Delta G_1 = aRTln\frac{p'_A}{p_A} + bRT\,ln\frac{p'_B}{p_B} + \qquad \cdots \qquad (26)$$

এবং উপযুক্ত দেয়ালের মাধ্যমে মণ্ডল থেকে l গ্রাম অণু L, m গ্রাম অণু $M\cdots$ বের করে নিয়ে T উষ্ণতায় তাদের আংশিক চাপ যথাক্রমে p_L, $p_M\cdots$ প্রভৃতিতে পরিবর্তিত করা হল। এক্ষেত্রে মণ্ডলের গিবস্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG_2) হবে,

$$\Delta G_2 = lRTln\frac{p_L}{p'_L} + mRTln\frac{p_M}{p'_M} + \cdots \qquad \cdots \qquad (27)$$

মোট পরিবর্তন হল a গ্রাম অণু $A+b$ গ্রাম অণু $B+\cdots=l$ গ্রাম অণু L $+m$ গ্রাম অণু $M+\cdots$। অর্থাৎ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হল। এই বিক্রিয়া সংঘটনের জন্য মোট গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) উপরোক্ত ΔG_1 ও ΔG_2-এর যোগফলের সমান হবে। সুতরাং

$$\Delta G = aRTln\frac{p'_A}{p_A} + bRTln\frac{p'_B}{p_B} + \cdots + lRTln\frac{p_L}{p'_L}$$

$$+ mRTln\frac{p_M}{p'_M} + \cdots -$$

$$= -RTln\frac{{p'_L}^l\,{p'_M}^m\cdots}{{p'_A}^a\,{p'_B}^b\cdots} + RTln\frac{{p_L}^l\,{p_M}^m\cdot}{{p_A}^a\,{p_B}^b\cdot}$$

$$\cdots \qquad (28)$$

p'-সমূহ সাম্যাবস্থায় আংশিক চাপ হওয়ায় $\frac{p'^{l}_{L}\, p'^{m}_{M}\cdots}{p'^{a}_{A}\, p'^{b}_{B}\cdots} = K_p$ হবে। p অবাধ চাপ হওয়ায় $\frac{p^{l}_{L}\, p_{M}}{p^{a}_{A}\, p^{b}_{B}\cdots}$ রাশিটি সাম্যধ্রুবক হবে না। এমনকি এই রাশিটি ধ্রুবকও হবে না। রাশিটির লগারিদ্‌মকে $\Sigma nlnp$ দ্বারা চিহ্নিত করে (28) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

$$-\Delta G = RTlnK_p - RT\Sigma nlnp \qquad \cdots \qquad (29)$$

(29) নং সমীকরণকে **বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ** বা **ভাণ্ট হফের সমতাপ সমীকরণ** (van't Hoff isotherm) বলা হয়।

p' এবং p পদগুলিকে cRT পদসমূহ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে সহজেই পাওয়া যায়,

$$-\Delta G = RTlnK_c - RT\Sigma nlnc \qquad \cdots \qquad (30)$$

c আদর্শ গ্যাসের মোলার গাঢ়ত্ব নির্দেশক।

অনুরূপভাবে বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণের তৃতীয় রূপ পাওয়া যায়,

$$-\Delta G = RTlnK_x - RT\Sigma nlnx \qquad \cdots \qquad (31)$$

x আদর্শ গ্যাসের আণবিক ভগ্নাংশ নির্দেশক।

অনাদর্শ মণ্ডলের ক্ষেত্রে বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণের রূপ হবে,

$$-\Delta G = RTlnK - RT\Sigma nlna \qquad \cdots \qquad (32)$$

সাম্যধ্রুবক K এক্ষেত্রে সক্রিয়তা পদ a দ্বারা প্রকাশিত হয়।

যখন বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থসমূহের প্রত্যেকের সক্রিয়তা এক হয় (আদর্শ ক্ষেত্রে $p=1$, $c=1$ বা $x=1$) তখন গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তনকে প্রমাণ গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তন (ΔG°) বলা হয়। (32) নং সমীকরণ অনুসারে হবে,

$$-\Delta G^\circ = RTlnK \qquad \cdots \qquad (33)$$

(32) ও (33) নং সমীকরণের সমন্বয়ে পাওয়া যায়,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\Sigma nlna \qquad \cdots \qquad (34)$$

আদর্শ মণ্ডলের ক্ষেত্রে হবে,

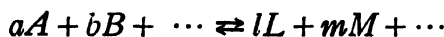
$$\Delta G = \Delta G^\circ_p + RT\Sigma nlnp \qquad \cdots \qquad (35)$$

$$= \Delta G^\circ_c + RT\Sigma nlnc \qquad \cdots \qquad (36)$$

$$= \Delta G^\circ_x + RT\Sigma nlnx \qquad \cdots \qquad (37)$$

ΔG°_p, ΔG°_c, ΔG°_x যথাক্রমে আংশিক চাপ, মোলার গাঢ়ত্ব বা আণবিক ভগ্নাংশ দ্বারা প্রকাশিত প্রমাণ গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তন।

কোন প্রক্রিয়া সংঘটনের ক্ষেত্রে মণ্ডলের গিব্‌স্‌-বিভব কমে যায়। অর্থাৎ ঋণাত্মক ΔG মান কোন প্রক্রিয়ার স্বতঃস্ফূর্ত সংঘটন বোঝায়। সুতরাং বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে lnK_p যখন $\Sigma nlnp$ অপেক্ষা বড় হবে (অথবা $lnK_c > \Sigma nlnc$ বা $lnK_x > \Sigma nlnx$ হবে) তখন বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হবে। বিপরীতভাবে $lnK_p < nlnp$ হলে ΔG ধনাত্মক হবে। সেক্ষেত্রে বিক্রিয়া বিপরীত দিকে অগ্রসর হবে। সাম্যাবস্থায় $\Delta G = 0$ হবে। সুতরাং $ln\,K_p = \Sigma nlnp$ হলে (অর্থাৎ $\Delta G = 0$ হলে) মণ্ডলে সাম্যাবস্থা বিরাজ করবে, অর্থাৎ নীট বিক্রিয়া কিছু হবে না।

বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ—বিকল্প উপপাদন : ধরা যাক T উষ্ণতায় ও নির্দিষ্ট চাপে নিম্নোক্ত সাধারণ বিক্রিয়াটি সংঘটিত হয়,

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons lL + mM + \cdots$$

বিক্রিয়ার ফলে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G = l\mu_L + m\mu_M + \cdots - a\mu_A - b\mu_B - \cdots$$

μ-রাশি রাসায়নিক বিভব নির্দেশক। (19) নং সমীকরণ প্রয়োগ করে পাওয়া যায়

$$\Delta G = l\mu_L^\circ + m\mu_M^\circ + \cdots - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ - \cdots + lRTlna_L$$
$$+ mRTlna_M + \cdots - aRTlna_A - bRTlna_B - \cdots$$
$$= \Delta G^\circ + RTln\,\frac{a_L^{\,l}\,a_M^{\,m}\cdots}{a_A^{\,a}\,a_B^{\,b}}$$
$$= \Delta G^\circ + RT\Sigma nlna \qquad \cdots \quad (37a)$$

এই সমীকরণ (34) নং সমীকরণের অনুরূপ, অর্থাৎ এই সমীকরণই সমতাপ সমীকরণ।

বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থসমূহের মধ্যে সাম্যাবস্থা বর্তমান থাকলে $\Delta G = 0$ হবে এবং $\Sigma nlna = lnK$ হবে (K = সাম্যধ্রুবক)। সেক্ষেত্রে পাওয়া যাবে

$$-\Delta G = RTlnK - RT\Sigma nlna \qquad \cdots \quad (37b)$$

মণ্ডলটি সম্পূর্ণ গ্যাসীয় হলে এবং পদার্থসমূহ আদর্শ আচরণ করলে সক্রিয়তার পরিবর্তে আংশিক চাপ, গাঢ়ত্ব বা আণবিক ভগ্নাংশ এবং K-এর পরিবর্তে যথাক্রমে K_p, K_c ও K_x লেখা চলে। সেক্ষেত্রে

$$-\Delta G = RTlnK_p - RT\Sigma nlnp \quad \cdots \quad (37c)$$
$$= RTlnK_c - RT\Sigma nlnc \quad \cdots \quad (37d)$$
$$= RTlnK_x - RT\Sigma nlnx \quad \cdots \quad (37e)$$

তরল মণ্ডলসমূহ (Liquid systems) : বিক্রিয়ক বা জাত পদার্থ-সমূহের অবাধ গাঢ়ত্বে বিক্রিয়ক দ্রব্যকে জাত পদার্থে পরিবর্তিত করার ফলে আদর্শ তরল মণ্ডলে গিব্‌স্‌-বিভবের যে পরিবর্তন ঘটে তা নিরূপণ করা যায় গ্যাসীয় মণ্ডলের ক্ষেত্রে অবলম্বিত পদ্ধতির অনুরূপ পদ্ধতি দ্বারা। আদর্শ তরল মণ্ডলে আণবিক ভগ্নাংশ (x) ব্যবহার করতে হবে। বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ সেক্ষেত্রে (31) নং সমীকরণের রূপে প্রকাশিত হবে। মোলার গাঢ়ত্ব (c) ব্যবহার করে (30) নং সমীকরণ নির্ণয় করা যাবে। যদি মণ্ডলসমূহ অনাদর্শ হয় তাহলে (32) নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করতে হবে।

ভ্যাণ্ট হফ সমীকরণ (van't Hoff Equation) : (29) নং সমীকরণ দ্বারা প্রকাশিত বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণে $\Sigma nlnp$ পদসমূহকে উষ্ণতা-নিরপেক্ষ মনে করলে খুব একটা ভুল হবে না। p-পদসমূহ অবাধ চাপ হওয়ায় এরূপ মনে করা সম্ভব। অবাধ চাপ ইচ্ছামত পরিবর্তিত করা যায় বা অপরিবর্তিত রাখা যায়। সুতরাং (29) নং সমীকরণকে উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে অপরিবর্তিত চাপে পাওয়া যাবে,

$$-\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = RlnK_p + RT\left[\frac{\partial lnK_p}{\partial T}\right]_P - R\Sigma nlnp \qquad (38)$$

K_p মোটামুটি চাপ-নিরপেক্ষ হওয়ায় (38) নং সমীকরণকে T দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$-T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = RTlnK_p + RT^2\frac{dlnK_p}{dT} - RT\Sigma nlnp$$
$$= -\Delta G + + RT^2\frac{dln\,K_p}{dT} \qquad (39)$$

গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta G - T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = \Delta H \quad \cdots \quad (40)$$

(39) ও (40) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়

$$\frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (41)$$

(41) নং সমীকরণ প্রথম নিরূপণ করেন ভাণ্ট হফ স্থির আয়তনে রক্ষিত মণ্ডলসমূহের ক্ষেত্রে। সেইজন্য এই সমীকরণকে **বিক্রিয়া সমায়তন সমীকরণ** (reaction isochore) বলা হয়। একে বর্তমানে **ভাণ্ট হফ সমীকরণ** বলা হয়ে থাকে। (41) নং সমীকরণ রসায়নে একটি গুরুত্বপূর্ণ স্থান দখল করে আছে। উষ্ণতার সংগে সাম্যধ্রুবকের পরিবর্তনের হার ও বিক্রিয়া তাপ (ΔH)-এর মধ্যে সম্পর্ক-নির্দেশক এই সমীকরণ বহুক্ষেত্রেই প্রয়োজন হয়।

K_p ও K_c-এর মধ্যে সম্পর্ক হল $\quad K_p=K_c\,(RT)^{\Delta n}$

বা $\quad \ln K_p=\ln K_c+\Delta n\ln R+\Delta n\ln T \qquad \cdots \qquad (42)$

উষ্ণতার সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{d\ln K_c}{dT}+\frac{\Delta n}{T} \qquad (43)$$

(41) ও (43) নং সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়,

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}-\frac{\Delta n}{T}=\frac{\Delta H-RT\Delta n}{RT^2} \qquad (44)$$

স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপ $\quad \Delta E=\Delta H-RT\Delta n$ হওয়ায়

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta E}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (45)$$

আবার $\quad K_p=K_x.P^{\Delta n}$ হওয়ায় অনুরূপভাবে নির্ণয় করা যাবে,

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \cdots \qquad (46)$$

K_x চাপনিরপেক্ষ না হওয়ায় স্থির-চাপ সংকেত উল্লেখ করা প্রয়োজন। (45) ও (46) নং সমীকরণদ্বয় ভাণ্ট হফ সমীকরণের অপর রূপ। আদর্শ তরল বা অতিলঘু দ্রবণ মণ্ডলসমূহের ক্ষেত্রে (45) ও (46) নং সমীকরণ প্রযোজ্য হবে।

কিরশফ সমীকরণ $[\partial(\Delta H)/\partial T]_P = \Delta C_P$-কে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^P \Delta C_P dT \quad \cdots \quad (47)$$

$\Delta H_0 = 0°K$ উষ্ণতায় বিক্রিয়া তাপ। ΔH-এর এই মান (41) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{1}{RT^2}\int_0^T \Delta C_P dT \quad \cdots \quad (48)$$

T_1 ও T_2 সীমার মধ্যে (48) নং সমীকরণকে সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\ln\frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}\int_0^T \Delta C_P dT \quad \cdots \quad (49)$$

$(K_p)_2$ ও $(K_p)_1$ যথাক্রমে T_2 ও T_1 উষ্ণতায় সাম্যধ্রুবকের মান। ΔC_P-কে উষ্ণতার অপেক্ষক হিসেবে নিচের মত প্রকাশ করা যায়,

$$\Delta C_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots \quad \cdots \quad (50)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \cdots$ প্রভৃতি ধ্রুবক। (49) নং সমীকরণে ΔC_P-এর এই মান বসিয়ে সমাকলিত করলে পাওয়া যায়,

$$\ln\frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = -\frac{\Delta H_0}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] + \frac{\alpha}{R}\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$+ \frac{\beta}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{\gamma}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \cdots \quad (51)$$

(50) ও (48) নম্বর সমীকরণের সমন্বয় ঘটিয়ে সমাকলিত করে পাওয়া যাবে,

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\alpha}{R}\ln T + \frac{\beta}{2R}T + \frac{\gamma}{6R}T^2 + \cdots + I \quad (52)$$

I হল সমাকলন ধ্রুবক। এই সমীকরণকে R দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়,

$$R\ln K_p = -\Delta H_0/T + \alpha\ln T + \beta T/2 + \gamma T^2/6 + \cdots + IR \quad (53)$$

$\alpha\ln T + \beta T/2 + \gamma T^2/6 + \cdots = A$ ধরলে,

$$R\ln K_p = -\Delta H_0/T + A + IR$$

$$\text{বা} \quad A - R\ln K_p = \Delta H_0/T - IR \qquad \cdots \qquad (54)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \cdots$ প্রভৃতি ধ্রুবকগুলি সহজে পরিমাপযোগ্য হওয়ায় A নির্ণয় করা অপেক্ষাকৃত সহজ। যেসব ক্ষেত্রে K_p পরিমাপযোগ্য সেইসব ক্ষেত্রে $(A - R\ln K_p) - \frac{1}{T}$ লেখের সাহায্যে ΔH_0 এবং I দুটি রাশিই নির্ণয় করা যাবে।

যদি T_1 থেকে T_2 উষ্ণতান্তরে ΔH মোটামুটি ধ্রুবক হয় তাহলে (41) নং সমীকরণকে সরাসরি সমাকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\ln \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad \cdots \qquad (55)$$

$R = 1{\cdot}987$ ক্যালরি/ডিগ্রী/গ্রাম অণু ধরে পাওয়া যায়

$$\log \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = -\frac{\Delta H}{2{\cdot}303R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

$$= -\frac{\Delta H}{4{\cdot}576}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \qquad \cdots \qquad (56)$$

অধিকাংশ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে (56) নং সমীকরণ ব্যবহার করা হয় এবং মোটামুটি সন্তোষজনক ফল পাওয়া যায়।

সচল সাম্যের নীতি (Principle of mobile equilibrium) : লে শাতেলিয়র (Le Chatelier, 1885) এবং ব্রউন (F. Braun, 1886) পৃথক পৃথক ভাবে যে নীতি আবিষ্কার করেন তার নাম **সচল সাম্যের নীতি**। নীতিটি এরূপ : **সাম্যাবস্থায় কোন মণ্ডলের সাম্যাবস্থা নিয়ন্ত্রণকারী কোন উপাদানের (যেমন চাপ, উষ্ণতা বা গাঢ়ত্ব) পরিবর্তন ঘটলে মণ্ডলটি নিজেকে এমনভাবে পরিবর্তিত করে নেয়, যার ফলে পরিবর্তনের কারণকে যতদূর সম্ভব প্রশমিত করা যায়।** এই নীতি প্রয়োগ করে সহজেই সাম্যাবস্থায় কোন মণ্ডলের উপর চাপ, উষ্ণতা বা বিক্রিয়ক গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের ফল হিসাব করা যায়, যদিও এই হিসাব মাত্রিক হবে না। গ্যাসীয় বিক্রিয়ায় চাপের বৃদ্ধি ঘটালে এই নীতি অনুসারে মণ্ডলের আয়তন কমবে। সুতরাং চাপ বাড়ালে বিক্রিয়ায় যেদিকে অণুসংখ্যা কম বিক্রিয়াটি সেইদিকে অগ্রসর হবে। উদাহরণস্বরূপ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ বিক্রিয়ায় বিক্রিয়কের অণুসংখ্যা অপেক্ষা জাত

পদার্থের (NH_3) অণুসংখ্যা কম হওয়ায় বিক্রিয়ার ফলে আয়তন কমবে। সুতরাং চাপবৃদ্ধির ফলে অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে। বিপরীতভাবে, অর্থাৎ চাপ কমালে অ্যামোনিয়ার বিয়োজন বৃদ্ধি পাবে। কিন্তু $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ বিক্রিয়াটির উভয়দিকে অণুসংখ্যা সমান হওয়ায় চাপের পরিবর্তনের কোন প্রভাব এর উপরে পড়বে না।

রাসায়নিক বিক্রিয়া হয় তাপমোচী নয় তাপগ্রাহী হবে। উপরের নীতি অনুসারে কোন মণ্ডলের উষ্ণতাবৃদ্ধির অর্থ হল মণ্ডলের তাপের পরিমাণ বৃদ্ধি। এই তাপ প্রশমনের জন্য বিক্রিয়াটি এমনভাবে অগ্রসর হবে যাতে প্রযুক্ত তাপ বিক্রিয়ার প্রয়োজনে লাগে। উদাহরণস্বরূপ $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 11{\cdot}8$ কিলোক্যালরি বিক্রিয়ায় উষ্ণতাবৃদ্ধির অর্থ হবে বিপরীত বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি, কিন্তু তাপগ্রাহী $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 - 12{\cdot}26$ কিলোক্যালরি বিক্রিয়ায় উষ্ণতাবৃদ্ধির ফলে অভ্যগ্র বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পাবে, ফলে N_2O_4-এর বিয়োজনমাত্রা বৃদ্ধি পাবে।

সাম্যাবস্থায় কোন মণ্ডলে বিক্রিয়ক পদার্থ যোগ করার অর্থ বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ববৃদ্ধি। এই গাঢ়ত্বহ্রাসের জন্য মণ্ডলকে আরো বেশি জাত পদার্থ তৈরী করতে হবে। যেমন উপরের বিক্রিয়ায় কিছু পরিমাণ N_2 বা H_2 যোগ করলে অ্যামোনিয়ার উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে।

উল্লেখ্য যে, লে শাতেলিয়রের নীতি সহজেই তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র থেকে নিরূপণ করা যায় এবং এই কারণে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত যে কোন মণ্ডলের ক্ষেত্রেই এই নীতি সাধারণভাবে প্রযোজ্য হবে।

গ্যাসীয় বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার উপর নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করার ফল (Effect of addition of an inert gas on the equilibrium state of a gaseous reaction): নিম্নোক্ত সাধারণ গ্যাসীয় বিক্রিয়াটি ধরা যাক।

$$aA + bB + \cdots \rightleftharpoons lL + mM + \cdots$$

সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন পদার্থের আণবিক ভগ্নাংশ যথাক্রমে x_A, x_B, x_L, x_M, প্রভৃতি হলে সাম্যধ্রুবক K_x হবে,

$$K_x = \frac{x_L{}^l \, x_M{}^m \cdots}{x_A{}^a \, x_B{}^b \cdots}$$

যদি $A, B, L, M, \cdots$ প্রভৃতি পদার্থের গ্রাম অণুসংখ্যা যথাক্রমে n_A, n_B,

$n_L, n_M, \cdots$ প্রভৃতি হয় এবং মোট গ্রাম অণুসংখ্যা $n_A + n_B + n_L + n_M + \cdots = n$ হয়, তাহলে হবে

$$K_x = \frac{n_L{}^l n_M{}^m \cdots}{n_A{}^a n_B{}^b \cdots} \times \frac{1}{n^{\Delta n}} \quad \cdots \quad (57)$$

$\Delta n = (l + m + \cdots) - (a + b + \cdots) =$ অণুসংখ্যার বৃদ্ধি। সাম্যধ্রুবক $K_p = K_x P^{\Delta n}$ ($P =$ মণ্ডলের সমগ্র চাপ) হওয়ায়,

$$K_p = \frac{n_L{}^l n_M{}^m \cdots}{n_A{}^a n_B{}^b \cdots}\left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta n} \quad \cdots \quad (58)$$

মণ্ডলে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করার ফলে n সবসময়েই বৃদ্ধি পাবে।

যদি নিত্য আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করা হয় তাহলে n-বৃদ্ধির সংগে আনুপাতিকভাবে চাপ P-ও বৃদ্ধি পাবে, ফলে $(P/n)^{\Delta n}$-এর নীট কোন পরিবর্তন হবে না, অর্থাৎ n_A, n_B, n_L, n_M, প্রভৃতির কোন পরিবর্তন হবে না, কেননা K_p ধ্রুবক।

নিত্যচাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে তিনটি অবস্থার উদ্ভব হতে পারে—

(a) $\Delta n = 0$ হলে K_p ধ্রুবক হওয়ায় $n_A, n_B, n_L, n_M, \cdots$ প্রভৃতির কোন পরিবর্তন হবে না।

(b) Δn ধনাত্মক হলে $(P/n)^{\Delta n}$ হ্রাস পাবে, সুতরাং K_p-এর মান ধ্রুবক রাখতে হলে n_L, n_M, প্রভৃতি অর্থাৎ জাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।

(c) Δn ঋণাত্মক হলে (b)-এর বিপরীত ঘটনা ঘটবে।

কয়েকটি গাণিতিক উদাহরণ :

(i) গ্যাসীয় বিক্রিয়া $2H_2O + 2Cl_2 \rightleftharpoons 4HCl + O_2$-এর $450°C$ উষ্ণতায় K_p-এর মান 0·039 (চাপ বায়ুমণ্ডলে প্রকাশিত)। ঐ উষ্ণতায় K_c-এর মান কত ?

এক্ষেত্রে $T = 450°C = 723°K$; $\Delta n = 5 - 4 = 1$;

$R = 0{\cdot}082$ লি. অ্যা. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$।

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\therefore \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0{\cdot}039(0{\cdot}082 \times 723)^{-1}$$
$$= 6{\cdot}58 \times 10^{-4}.$$

(ii) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ এই গ্যাসীয় বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে $1000^\circ K$ উষ্ণতায় $K_p = 3{\cdot}45$। যদি SO_2, O_2 এবং SO_3-এর আংশিক চাপ যথাক্রমে 0·1, 0·2 এবং 1 অ্যাটমসফিয়ার রাখা হয় তাহলে বিক্রিয়াটি কোন্ দিকে অগ্রসর হবে? SO_3-এর চাপের কতটা পরিবর্তন ঘটালে বিপরীত বিক্রিয়া ঘটানো সম্ভব হবে?

এক্ষেত্রে বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ হবে,

$$-\Delta G = RT ln K_p - RT ln \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2\, p_{O_2}}$$

$$= 2{\cdot}303RT \log K_p - 2{\cdot}303\ RT \log \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2\, p_{O_2}}$$

$$= 2{\cdot}303RT\ (\log K_p - 2 \log p_{SO_3} + 2 \log p_{SO_2} + \log p_{O_2})$$

$$= 2{\cdot}303 \times 0{\cdot}082 \times 1000\ (\log 3{\cdot}45 - 2 \log 1 + 2 \log 0{\cdot}1 + \log 0{\cdot}2)$$

$$= -408{\cdot}2 \text{ লি. অ্যা.}$$

অর্থাৎ $\Delta G = 408{\cdot}2$ লি. অ্যা. = ধনাত্মক। ΔG ধনাত্মক হওয়ায় বিক্রিয়া ঘটবে বিপরীতমুখে, অর্থাৎ $2SO_3 \rightarrow 2SO_2 + O_2$ হবে।

বিপরীত বিক্রিয়া, অর্থাৎ $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, ঘটাতে হলে এই বিক্রিয়ার ΔG মান ঋণাত্মক হতে হবে। অর্থাৎ শর্ত হল,

$$\log K_p > \log \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2\, p_{O_2}}$$

বা $\log K_p > (2 \log p_{SO_3} - 2 \log p_{SO_2} - \log p_{O_2})$

বা $\log 3{\cdot}45 > (2 \log p_{SO_3} - 2 \log 0{\cdot}1 - \log 0{\cdot}2)$

বা $\log p_{SO_3} < -2{\cdot}161$

বা $\log p_{SO_3} < \log 8{\cdot}299 \times 10^{-2}$

বা $p_{SO_3} < 0{\cdot}083$ অ্যাটমসফিয়ার।

সুতরাং বিপরীত বিক্রিয়া ঘটাতে হলে SO_3-এর আংশিক চাপ 0·083 অ্যাটমসফিয়ার অপেক্ষা কম রাখতে হবে।

(iii) $427^\circ C$ ও $527^\circ C$ উষ্ণতায় গ্যাসীয় বিক্রিয়া $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$-এর K_p-মান যথাক্রমে $1{\cdot}50 \times 10^{-4}$ ও $1{\cdot}39 \times 10^{-5}$ হলে অ্যামোনিয়ার গড় সংঘটন তাপ হিসাব কর।

দেওয়া আছে, $T_1 = 427 + 273 = 700°K$; $T_2 = 527 + 273 = 800°K$; $(K_p)_1 = 1·50 \times 10^{-4}$ এবং $(K_p)_2 = 1·39 \times 10^{-5}$ । ভ্যাণ্ট হফ সমীকরণ থেকে ক্যালরিতে প্রকাশিত R-এর ক্ষেত্রে পাওয়া যায়,

$$\log \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{\Delta H}{4·576}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

বা $$\Delta H = \frac{4·576\ [\log (K_p)_2 - \log (K_p)_1]}{1/T_2 - 1/T_1}$$

$$= \frac{4·576\ (\log 1·50 \times 10^{-4} - \log 1·39 \times 10^{-5})}{1/800 - 1/700}$$

$= -26280$ ক্যালরি ।

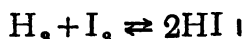
ΔH = বিক্রিয়া তাপ = দুই অণু অ্যামোনিয়ার সংঘটন তাপ ।

অতএব অ্যামোনিয়ার সংঘটন তাপ $= -13140$ ক্যালরি $= -13·14$ কিলোক্যালরি ।

সমসত্ত্ব সাম্য (Homogeneous Equilibrium)

যে বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থসমূহ একই ভৌত অবস্থায় অবস্থান করে সেই বিক্রিয়ার সাম্যকে **সমসত্ত্ব সাম্য** বলা হয় । নিচে এরূপ কয়েকটি বিক্রিয়া আলোচনা করা হল ।

হাইড্রোজেন-আয়োডিন বিক্রিয়া ঃ বিক্রিয়াটি হল,

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI ।$$

বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থসমূহের অণুসংখ্যা সমান হওয়ায় সচল সাম্যের নীতি অনুসারে এই বিক্রিয়ার উপর চাপের কোন প্রভাব নেই, অর্থাৎ যে কোন চাপেই সাম্যাবস্থায় জাত HI-এর পরিমাণ একই হবে, অবশ্য যদি H_2 এবং I_2-এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব সবসময়ে একই হয় । পরীক্ষামূলকভাবে এই বক্তব্যের সত্যতা প্রমাণ করেন বোডেনস্টাইন (M. Bodenstein, 1897)। চাপবৃদ্ধির সংগে HI-এর সাম্যাবস্থার পরিমাণ অতি সামান্য পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। এই বৃদ্ধির কারণ গ্যাসের অনাদর্শ প্রকৃতি এবং অধিক চাপে পাত্রের দেয়াল দ্বারা অধিক পরিমাণ HI-এর বহির্ধারণ। গাণিতিকভাবে দেখানো যায় যে এই বিক্রিয়া চাপ-নিরপেক্ষ ।

ধরা যাক H_2, I_2 এবং HI-এর প্রারম্ভিক পরিমাণ যথাক্রমে a, b এবং 0 গ্রাম অণু। আরও ধরা যাক যে সাম্যাবস্থায় x গ্রাম অণু H_2 বিক্রিয়া করে। তাহলে সাম্যাবস্থায় H_2, I_2 এবং HI-এর পরিমাণ হবে যথাক্রমে $a-x$, $b-x$ এবং $2x$ গ্রাম অণু। মণ্ডলের সমগ্র চাপ P হলে H_2, I_2 এবং HI-এর আংশিক চাপসমূহ (p) হবে নিচের মত :

$$p_{H_2}=\frac{a-x}{a+b}\cdot P;\ \ p_{I_2}=\frac{b-x}{a+b}\cdot P;\ \ p_{HI}=\frac{2x}{a+b}\cdot P.$$

সুতরাং সাম্যধ্রুবক $K_p=\dfrac{p_{HI}^2}{p_{H_2}\,p_{I_2}}=\dfrac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$ ··· (59)

K_p ধ্রুবক হওয়ায় স্বভাবতই x চাপ-নিরপেক্ষ হবে।

এই বিক্রিয়ায় Δn (=জাত পদার্থের অণুসংখ্যা − বিক্রিয়ক পদার্থের অণুসংখ্যা) = 0 হওয়ায় K_p, K_c এবং K_x একই হবে। এই কারণে এই ধরনের বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের ক্ষেত্রে অনেক সময়ে অন্তপ্রত্যয় লেখা হয় না।

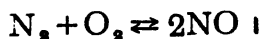
সাম্যাবস্থায় HI-এর পরিমাণ পাওয়া যাবে (59) নং সমীকরণ থেকে।

$$2x=\frac{(a+b)-\sqrt{(a+b)^2-4ab(K-4)/K}}{(K-4)/K}\quad\cdots\quad(60)$$

বস্তুত (59) নং সমীকরণটি দ্বিঘাত হওয়ায় $2x$-এর দুটি মান পাওয়া যায়। তার মধ্যে লবের যে বর্গমূল আছে তার আগের (−) চিহ্ন ধরলে সঠিক মান পাওয়া যাবে, (+) চিহ্ন ধরলে অসম্ভব ফল পাওয়া যাবে।

457·6°C উষ্ণতায় এই বিক্রিয়ার K নির্ণয় করেন বিভিন্ন ভাবে টেলর এবং ক্রিস্ট (1941)। H_2 এবং I_2 থেকে শুরু করে অথবা HI থেকে শুরু করে তাঁরা দেখান যে প্রতিক্ষেত্রেই K-মান প্রায় একই হয় ($K=48{\cdot}7$)।

নাইট্রিক অক্সাইড প্রস্তুতি : বায়ুর নাইট্রোজেনের সংগে অক্সিজেন মিশিয়ে প্রজ্বলিত আর্ক চালনা করলে যে উভমুখী বিক্রিয়া সংঘটিত হয় তা হল,

$$N_2+O_2\rightleftharpoons 2NO\text{।}$$

সাম্যধ্রুবক

$$K=\frac{p_{NO}^2}{p_{N_2}\,p_{O_2}}\quad\cdots\quad\cdots\quad(61)$$

উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে K বৃদ্ধি পায়। নার্ন্‌স্ট্‌ (W. Nernst, 1906) এই বিক্রিয়া অনুধাবন করেন এবং দেখান যে 1800° থেকে 2700°K উষ্ণতায়,

$$lnK = -43{,}200/RT + 2{\cdot}5$$

$$\text{বা } \log K = -9554/T + 1{\cdot}09 \qquad \cdots \qquad (62)$$

এই বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী এবং এই কারণেই উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে K বৃদ্ধি পায়, কারণ উষ্ণতা বাড়ালে NO-এর পরিমাণ বাড়ে। (61) নং সমীকরণ থেকে সহজেই বোঝা যায় যে এই বিক্রিয়া সমগ্র-চাপ-নিরপেক্ষ।

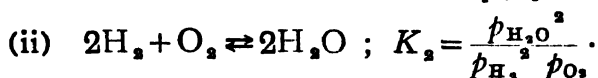
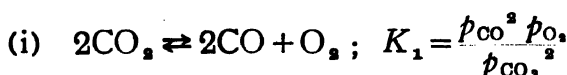
জল-গ্যাস বিক্রিয়া : $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO$

এই বিক্রিয়াটি শিল্পে প্রয়োজনীয়। জল-গ্যাস জ্বালানী এই বিক্রিয়া অনুসারে গঠিত হয়। যদি সমান সমান গ্রাম অণু H_2 ও CO_2 নেওয়া হয় (ধরা যাক প্রত্যেকের 1 গ্রাম অণু) এবং সাম্যাবস্থায় x গ্রাম অণু H_2O বা CO গঠিত হয় তাহলে সহজেই পাওয়া যায়,

$$K_p = \frac{p_{H_2O}\, p_{CO}}{p_{H_2}\, p_{CO_2}} = \frac{x^2}{1-x^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (63)$$

স্পষ্টতই x চাপনিরপেক্ষ। এই বিক্রিয়ার x নির্ণয় করা কষ্টসাধ্য হওয়ায় প্রথমে পরোক্ষ উপায়ে K_p-মান নির্ণয় করা হয়। দুটি বিক্রিয়া ধরা যাক,

$$\text{(i)} \quad 2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \; ; \; K_1 = \frac{p_{CO}^2\, p_{O_2}}{p_{CO_2}^2}$$

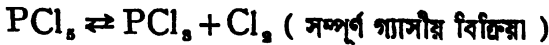
$$\text{(ii)} \quad 2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \; ; \; K_2 = \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2\, p_{O_2}}.$$

এই দুটি সাম্য সংযোজনের ফলে পাওয়া যায়,

$$K_1 \times K_2 = \frac{p_{CO}^2\, p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2\, p_{CO_2}^2} = K_p^2 \qquad \cdots \qquad (64)$$

(i) এবং (ii) বিক্রিয়াদ্বয় অনুধাবনযোগ্য হওয়ায় (64) নং সমীকরণ অনুসারে K_p নির্ণয় করা যায় এবং ফলত x-ও নির্ণয় করা যায়।

এই বিক্রিয়ার ΔH ধনাত্মক, অর্থাৎ বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী হওয়ায়, উষ্ণতা-বৃদ্ধির সংগে সংগে x-ও বৃদ্ধি পায়। শৈল্পিক দিক থেকে এই জ্বালানীর মধ্যে H_2 বেশি পরিমাণে থাকা বাঞ্ছনীয়। সেই কারণে উষ্ণতা যতদূর সম্ভব কম রাখা হয় এবং অতিরিক্ত পরিমাণ স্টীম চালনা করে p_{H_2O}-ও বেশি রাখা হয়।

ফসফরাস পেণ্টাক্লোরাইডের তাপ-বিয়োজন :

$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ (সম্পূর্ণ গ্যাসীয় বিক্রিয়া)

শুরুতে যদি 1 গ্রাম অণু PCl_5 নেওয়া হয় এবং সাম্যাবস্থায় বিয়োজন অংক যদি α হয়, তাহলে সাম্যাবস্থায় গ্রাম আণবিক পরিমাণ হবে, PCl_5—$(1-\alpha)$; PCl_3—α ; Cl_2—α। আণবিক ভগ্নাংশ x হবে যথাক্রমে,

$$x_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha};\ x_{PCl_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha};\ x_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}.$$

সমগ্র চাপ P হলে আংশিক চাপ হবে যথাক্রমে,

$$p_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot P;\ p_{PCl_3} = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot P;$$

$$p_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot P.$$

সুতরাং

$$K_p = \frac{p_{PCl_3}\, p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\cdot P \qquad \cdots \qquad (65)$$

স্পষ্টতই চাপ বৃদ্ধি পেলে α কমে যায় অর্থাৎ অধিক চাপে PCl_5-এর বিয়োজনমাত্রা কমে যায়।

অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণ : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

বিক্রিয়াটি তাপমোচী। এই বিক্রিয়াটির শিল্পভিত্তিক প্রয়োজনীয়তা খুবই বেশি হওয়ায় বহু বৈজ্ঞানিক এই বিক্রিয়াকে পর্যবেক্ষণ করেন। এদের মধ্যে উল্লেখ্য হেবার (1905—1915) এবং লারসন ও ডজ (1923—24)। দেখা গেছে যে যখন N_2 ও H_2-এর আয়তনিক অনুপাত নেওয়া হয় 1 : 3 তখনই সর্বাধিক NH_3 তৈরী হয়।

ধরা যাক প্রারম্ভিক অবস্থায় N_2 ও H_2 নেওয়া হল 1 : 3 অনুপাতে (গ্রাম অণুর হিসাবে) এবং সাম্যাবস্থায় অ্যামোনিয়ার আণবিক ভগ্নাংশ দাঁড়াল x। তাহলে সাম্যাবস্থায় নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেনের সম্মিলিত আণবিক ভগ্নাংশ হবে $(1-x)$। যেহেতু 1 গ্রাম অণু নাইট্রোজেনের সংগে 3 গ্রাম অণু হাইড্রোজেনের বিক্রিয়া হয়, অতএব সাম্যাবস্থায় N_2 ও H_2-এর আয়তনিক অনুপাত, অর্থাৎ গ্রাম আণবিক অনুপাত হবে 1 : 3। সুতরাং

সাম্যাবস্থায় নাইট্রোজেনের আণবিক ভগ্নাংশ হবে $\frac{1}{4}(1-x)$ এবং হাইড্রোজেনের আণবিক ভগ্নাংশ হবে $\frac{3}{4}(1-x)$। সাম্যাবস্থায় মণ্ডলের সমগ্র চাপ হবে যথাক্রমে,

$p_{H_2}=\frac{3}{4}(1-x)P$; $p_{N_2}=\frac{1}{4}(1-x)P$ এবং $p_{NH_3}=xP$।

সুতরাং

$$K_p=\frac{p_{NH_3}{}^2}{p_{N_2}\,p_{H_2}{}^3}=\frac{(xP)^2}{\frac{1}{4}(1-x)P\{\frac{3}{4}(1-x)P\}^3}$$

$$=\frac{256x^2}{27(1-x)^4P^2} \quad \cdots \quad (66)$$

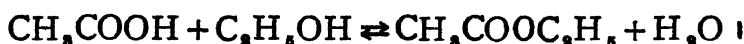
স্পষ্টতই অ্যামোনিয়ার উৎপাদন মণ্ডলের সমগ্র চাপ P-এর উপর নির্ভরশীল। K_p যেহেতু নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ধ্রুবক, অতএব চাপবৃদ্ধির সংগে সংগে x বৃদ্ধি পাবে। লে শাতেলিয়রের নীতি থেকেও আমরা এই সিদ্ধান্তে উপনীত হই।

এই বিক্রিয়াটি তাপমোচী হওয়ায় উষ্ণতাবৃদ্ধির ফলে অ্যামোনিয়ার উৎপাদন হ্রাস পায়। কিন্তু আবার দেখা যায় যে উষ্ণতা খুব কম হলেও বিক্রিয়ার গতি মন্থর হয়ে পড়ে। সেই কারণে বিক্রিয়াটি সংঘটিত করা হয় একটি **অনুকূলতম উষ্ণতায়** (optimum temperature)। হেবার পদ্ধতিতে এই উষ্ণতা $550°C$।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপের পরিবর্তন ঘটিয়ে দেখা যায় যে মোটামুটি 100 অ্যাটমসফিয়ার চাপ পর্যন্ত K_p-মান ধ্রুবক থাকে। চাপ এর বেশি হলে K_p-মানও পরিবর্তিত হয়। এর কারণ হল অত্যধিক চাপে গ্যাসগুলি আদর্শ আচরণ থেকে অধিকমাত্রায় বিচ্যুত হয়।

দ্রবণে নাইট্রোজেন টেট্রক্সাইডের বিয়োজন : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. ক্লোরোফর্মে দ্রবীভূত N_2O_4-এর বিয়োজন সাম্য নিরীক্ষা করেন কাণ্ডাল (Cundall, 1891)। NO_2 রঙীন হওয়ায় দ্রবণের রঙের মাত্রা-পরিবর্তন থেকে NO_2-উৎপাদন হিসাব করা হয়। দেখা যায় যে পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় $(8{\cdot}2°C)$ $K_c(=c_{NO_2}{}^2/c_{N_2O_4})$-এর মান ধ্রুবক হয় $(K_c \approxeq 1{\cdot}1\times10^{-5})$।

তরলে বিক্রিয়া—ইথাইল অ্যাসেটেট প্রস্তুতি :

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$।

এই বিক্রিয়াটি সমসত্ত্ব, কারণ বিক্রিয়ক ও জাত পদার্থগুলির সকলেই তরল। এক্ষেত্রে সাম্যধ্রুবককে K_x বা K_c-এর আকারে প্রকাশ করা হয়। অ্যাসিড, কোহল, এস্টার ও জলের প্রারম্ভিক গ্রাম অণু-সংখ্যা যথাক্রমে a, b, c, d হলে এবং সাম্যাবস্থায় x গ্রাম অণু অ্যাসিড অন্তর্হিত হলে, সাম্যাবস্থায় অ্যাসিড, কোহল, এস্টার ও জলের গ্রাম-অণুসংখ্যা হবে যথাক্রমে $a-x, b-x, c+x$ ও $d+x$। সমগ্র অণুসংখ্যা হবে $a+b+c+d=N$ ধরা যাক। অতএব

$$K_x=\frac{x_{\text{এস্টার}}\,x_{\text{জল}}}{x_{\text{অ্যাসিড}}\,x_{\text{কোহল}}}=\frac{\frac{c+x}{N}\cdot\frac{d+x}{N}}{\frac{a-x}{N}\cdot\frac{b-x}{N}}=\frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(b-x)} \quad \cdots \quad (67)$$

যদি সমগ্র আয়তন V হয়, তাহলে [অ্যাসিড] $=(a-x)/V$; [কোহল] $=(b-x)/V$; [এস্টার] $=(c+x)/V$ এবং [জল] $=(d+x)/V$। ([ ] গাঢ়ত্ব নির্দেশক।) সুতরাং

$$K_c=\frac{[\text{এস্টার}]\,[\text{জল}]}{[\text{অ্যাসিড}]\,[\text{কোহল}]}=\frac{\frac{c+x}{V}\cdot\frac{d+x}{V}}{\frac{a-x}{V}\cdot\frac{b-x}{V}}=\frac{(c+x)(d+x)}{(a-x)(b-x)} \quad \cdots \quad (68)$$

শুরুতে c এবং d-এর প্রত্যেকে 0 হলে,

$$K_c=K_x=\frac{x^2}{(a-x)(b-x)} \quad \cdots \quad (69)$$

সাম্যধ্রুবকের পরীক্ষামূলক নির্ণয়ঃ কোন বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য কোন পদ্ধতি অবলম্বন করা হবে তা নির্ভর করে বিক্রিয়ার প্রকৃতির উপর। সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন পদার্থের গাঢ়ত্ব নির্ণয়ের জন্য রাসায়নিক ও ভৌত উভয়প্রকার পদ্ধতিরই প্রয়োগ করা হয়ে থাকে। বহুক্ষেত্রে বাষ্পঘনত্ব, প্রতিসরাংক, দৃক-ঘূর্ণন (optical rotation), তড়িৎ পরিবাহিতা প্রভৃতি ধর্মকে সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের কাজে লাগানো হয়।

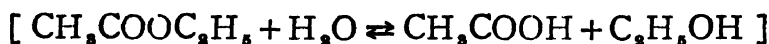
বোডেনস্টাইন (M. Bodenstein, 1894—1899) হাইড্রোজেন আয়োডাইডের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য যে পদ্ধতি অবলম্বন করেন তা নিম্নরূপ। বিক্রিয়াটি হল $2HI \rightleftarrows H_2+I_2$।

তিনি HI-কে অথবা H_2 ও I_2-এর বাষ্পের মিশ্রণকে পৃথক পৃথক ভাবে ছোট ছোট কাচের বাল্‌বে পুরে সীল করে নিয়ে বাল্‌বগুলিকে নির্দিষ্ট উষ্ণতা পর্যন্ত উত্তপ্ত করেন। সাম্য প্রতিষ্ঠিত হবার জন্য কিছু সময় অপেক্ষা করার পর বাল্‌ব্‌গুলিকে তিনি অকস্মাৎ অতিরিক্ত শীতল করেন—এই অবস্থায় মণ্ডলের মধ্যে কোন বিক্রিয়া ঘটেনা। বাল্‌ব্‌গুলিকে পৃথক পৃথক ভাবে ক্ষার দ্রবণের মধ্যে ভেঙে উত্থিত হাইড্রোজেন গ্যাসকে গ্যাসমাপক নলে সংগ্রহ করে তিনি তার পরিমাণ নির্ণয় করেন। HI এবং I_2 ক্ষার দ্বারা শোষিত হয় এবং রাসায়নিক বিশ্লেষণ দ্বারা এদের পরিমাণ নির্ণয় করা হয়। এইভাবে তিনটি পদার্থেরই গাঢ়ত্ব জানা যায়। ফলে সাম্যধ্রুবক নির্ণীত হয়।

যখন গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ফলে অণুসংখ্যার পরিবর্তন ঘটে, যেমন $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, তখন স্থির আয়তনে চাপের পরিবর্তনের পরিমাপের সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয় করা হয়। এর জন্য বিশেষ ধরনের ভিক্টর মায়ার যন্ত্র ব্যবহার করা হয়।

হেবার ও নার্নস্টের প্রবর্তিত প্রবাহ পদ্ধতি (flow method) নিম্নরূপ। প্রথমে গ্যাসীয় বিক্রিয়ামিশ্রণকে উপযুক্ত অনুঘটক সমন্বিত একটি উষ্ণ নলের ভিতর দিয়ে প্রবাহিত করা হয়। অনুঘটক থাকায় সাম্য দ্রুত প্রতিষ্ঠিত হয়। এরপর বিক্রিয়াটি 'জমিয়ে দেবার জন্য' (to freeze) একটি ঠাণ্ডা নলের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করানো হয়। পরে রাসায়নিক বিশ্লেষণ দ্বারা বিভিন্ন পদার্থের গাঢ়ত্ব মেপে নেওয়া হয়।

তরলমাধ্যমে সাম্য অনুধাবন করা হয় বিভিন্ন ভাবে। এস্টারের আর্দ্রবিশ্লেষের

$$[\,CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH\,]$$

ক্ষেত্রে সাম্যমিশ্রণ থেকে নির্দিষ্ট অল্প পরিমাণ তরল তুলে নিয়ে অতিরিক্ত পরিমাণ ঠাণ্ডা জলে ঢালা হয়—এর ফলে বিক্রিয়া বন্ধ হয়। এই জলীয় দ্রবণকে ক্ষার দ্বারা টাইট্রেট করে জাত অ্যাসিডের পরিমাণ জানা যায়। এর ফলে আর্দ্রবিশ্লেষের পরিমাণ এবং ফলত সাম্যধ্রুবক K_c সহজেই হিসাব করা যায়।

$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য বণ্টন সূত্রের সাহায্য নেওয়া হয় (সপ্তম অধ্যায়—'বণ্টন সূত্র' দ্রষ্টব্য)।

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. $450°C$ উষ্ণতায় $2H_2O$ (গ্যা)$+2Cl_2$ (গ্যা)$=4HCl$(গ্যা)$+O_2$(গ্যা) বিক্রিয়ার K_p 0·039 (চাপ অ্যাটমসফিয়ারে প্রকাশিত)। মোলার এককে গাঢ়ত্ব ধরে K_c হিসাব কর। [$6·58\times10^{-4}$]

2. একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় 3·64 গ্রাম হাইড্রোজেন এবং 668 গ্রাম আয়োডিন বাষ্পকে একত্র উত্তপ্ত করা হল। সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হওয়ার পর দেখা গেল যে 444 গ্রাম আয়োডিন অপসৃত হয়েছে। ঐ একই উষ্ণতায় 256 গ্রাম হাইড্রোজেন আয়োডাইডকে সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হওয়া পর্যন্ত উত্তপ্ত করলে মণ্ডলের সংযুতি কিরূপ হবে ?

[H_2 0·249 গ্রা. ; I_2 31·62 গ্রা. ; HI 224·2 গ্রা.]

3. সাধারণ বায়ুচাপে $180°C$ উষ্ণতায় PCl_5 41·7% বিয়োজিত। এই বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক K_p নির্ণয় কর। [0·21]

4. $N_2+O_2 \rightleftharpoons 2NO$ বিক্রিয়ায় প্রারম্ভিক আয়তনিক অনুপাত $N_2 : O_2=1 : 1$ হলে সাম্যাবস্থায় 2% NO থাকে। K_p নির্ণয় কর। [$1·67\times10^{-5}$]

5. যখন 1 গ্রাম অণু অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও 1 গ্রাম অণু ইথানল নিয়ে শুরু করা হয় তখন সাম্যাবস্থায় উৎপন্ন এস্টারের পরিমাণ হয় 0·65 গ্রাম অণু। নিম্নলিখিত ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থায় মণ্ডলে এস্টারের পরিমাণ নির্ণয় কর ঃ যখন শুরু করা হয় (i) 0·1 গ্রাম অণু অ্যাসিড এবং 0·5 গ্রাম অণু অ্যালকোহল নিয়ে, (ii) 1 গ্রাম অণু অ্যাসিড এবং 0·1 গ্রাম অণু অ্যালকোহল নিয়ে, (iii) 0·1 গ্রাম অণু অ্যাসিড, 0·25 গ্রাম অণু অ্যালকোহল এবং 0·1 গ্রাম অণু জল নিয়ে এবং (iv) 0·1 গ্রাম অণু অ্যাসিড, 0·1 গ্রাম অণু অ্যালকোহল, 0·1 গ্রাম অণু এস্টার এবং 0·1 গ্রাম অণু জল নিয়ে।

[0·098, 0·097, 0·077, 0·1011 গ্রাম অণু]

6. $650°C$ উষ্ণতায় বিক্রিয়াকক্ষে প্ল্যাটিনাম অনুঘটকের উপর 2 : 1 আণবিক অনুপাতে SO_2 এবং O_2-এর মিশ্রণ রেখে দিলে সাম্যাবস্থায় মোট চাপ হয় 10 অ্যাটমসফিয়ার। এই প্রক্রিয়ায় 60% SO_2 SO_3-তে রূপান্তরিত হয়ে থাকলে $2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক (K_p) নিরূপণ কর। [1·350 অ্যাটমস.$^{-1}$]

7. $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$ বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবক (K_p) $350°C$ উষ্ণতায় 2.62×10^{-2} এবং $400°C$ উষ্ণতায় 1.27×10^{-2}, চাপসমূহ অ্যাটমসফিয়ার এককে প্রকাশিত। উষ্ণতানিরপেক্ষ মনে করে এনথ্যালপির পরিবর্তন এবং $400°C$ উষ্ণতায় প্রমাণ মুক্তশক্তি পরিবর্তন হিসাব কর। বিক্রিয়াটি যদি $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ লেখা হয় তাহলে কি একই উষ্ণতায় উপরোক্ত তাপগতিক রাশিসমূহের মানের কোন পরিবর্তন হবে ?

[$\Delta H=-12.14$ কি. ক্যা. ; $\Delta G°=-6194$ ক্যা. ।

$\Delta H=-24.28$ কি. ক্যা. ; $\Delta G°=-12388$ ক্যা.]

8. $30°C$ এবং $40°C$ উষ্ণতায় জলের আয়নীয় গুণফল যথাক্রমে 1.47×10^{-14} এবং 2.92×10^{-14} । OH^-আয়নদ্বারা H^+ আয়নের প্রশমন তাপ নির্ণয় কর। [-13.07 কি. ক্যা.]

9. একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় N_2 এবং O_2-এর মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে NO গঠিত হয়। সাম্যাবস্থায় NO-এর পরিমাণ আয়তনের শতকরা x ভাগ। যদি

$$x=\sqrt{Kab}-K(a+b)/4$$

হয় তাহলে বিক্রিয়ামিশ্রণের প্রারম্ভিক সংযুতি কিরূপ হলে NO-এর উৎপাদন সর্বোচ্চ হবে ? এখানে $K=$সাম্যধ্রুবক, $a=N_2$-এর শতকরা আয়তনিক পরিমাণ এবং $b=O_2$-এর শতকরা আয়তনিক পরিমাণ।

[$N_2 : O_2=1:1$ (আয়তনিক)]

[সংকেত : $(\partial x/\partial a)_b=0$ এবং $(\partial x/\partial b)_a=0$]

10. N_2O_4 (গ্যা) $\rightleftharpoons 2NO_2$ (গ্যা) বিক্রিয়াটির K_p-মান $35°C$ উষ্ণতায় 0.318. ঐ উষ্ণতায় 1 গ্রাম অণু নাইট্রোজেন টেট্রক্সাইডের বিয়োজনের ফলে প্রমাণ মুক্তশক্তি পরিবর্তন হিসাব কর। [0.70 কি. ক্যা.]

11. $2CO+O_2=2CO_2$ বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবক, K_p, $2000°K$ উষ্ণতায় 3.27×10^7 (চাপ অ্যাটমসফিয়ারে প্রকাশিত)। ঐ উষ্ণতায় নিম্নোক্ত পরিবর্তনের জন্য ΔG হিসাব কর। 2 গ্রাম অণু CO (0.01 অ্যাটমসফিয়ার) এবং 1 গ্রাম অণু O_2 (0.05 অ্যাটমসফিয়ার)→2 গ্রাম অণু CO_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার)। [2.82 কি. ক্যা.]

ষষ্ঠ অধ্যায়

লঘু দ্রবণ (Dilute Solutions)

ভূমিকা : এই অধ্যায়ে লঘু দ্রবণের যে ধর্মগুলি আলোচিত হবে তারা **সংখ্যাগত ধর্ম** (colligative properties) নামে পরিচিত। এই ধর্মের বৈশিষ্ট্য এই যে ধর্মগুলি পদার্থের প্রকৃতির উপরে নির্ভর করে না, দ্রবীভূত অবস্থায় তাদের একক অস্তিত্বের (যেমন অণুসংখ্যা বা আয়নসংখ্যার) উপর নির্ভর করে। এ ধরনের চারটি ধর্ম আছে—বাষ্পচাপ হ্রাস, স্ফুটনাংক উন্নয়ন, হিমাংক অবনমন এবং অসমোটিক চাপ। প্রতিটি ধর্মের সংগেই অসমোটিক চাপের একটি সম্পর্ক বিদ্যমান থাকায় অনেকসময় ধর্মগুলিকে দ্রবণের **অসমোটিক ধর্ম** (osmotic properties) বলা হয়ে থাকে।

দ্রবীভূত পদার্থের জন্য দ্রাবকের বাষ্পচাপ হ্রাস (Lowering of vapour pressure of a solvent due to a dissolved substance) **:** কোন দ্রাবকে কোন দ্রাব দ্রবীভূত হলে দেখা যায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপের হ্রাস ঘটে। বিভিন্ন সময়ে বিভিন্ন বৈজ্ঞানিক, যেমন বারথোলেট, ফ্যারাডে, ফন্ ব্যাবো প্রমুখ, এ বিষয়ে বিস্তারিত পরীক্ষা-নিরীক্ষা চালান। কিন্তু দ্রবীভূত পদার্থের পরিমাণের সংগে দ্রাবকের বাষ্পচাপের হ্রাসের পরিমাণের মধ্যে একটি মাত্রিক সম্পর্ক প্রথম আবিষ্কার করেন রাউল্ট্ (F. M. Raoult) 1887 সালে।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ p° এবং দ্রবণের বাষ্পচাপ p হলে, $(p^\circ - p)/p^\circ$ রাশিটিকে বলা হয় **বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস** (relative lowering of vapour pressure)। বাষ্পচাপ p° বা p উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল হলেও $(p^\circ - p)/p^\circ$ রাশিটি উষ্ণতানিরপেক্ষ হবে, কারণ $p^\circ - p$ এবং p°-এর উষ্ণতানির্ভরতা একই প্রকার হওয়ায় $(p^\circ - p)/p^\circ$ অনুপাতে এই নির্ভরতা থাকবে না। তাত্ত্বিক দিক থেকে দেখানো যায় যে যদি দ্রবণের বিভেদক লঘুতা তাপ শূন্য হয়, তখনি কেবলমাত্র $(p^\circ - p)/p^\circ$ উষ্ণতানিরপেক্ষ হবে। আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে বিভেদক লঘুতা তাপ শূন্য হবে। দ্রবণ যদি অত্যন্ত লঘু হয় তাহলে এই তাপ এত কম হয় যে বাস্তবিকপক্ষে $(p^\circ - p)/p^\circ$-কে উষ্ণতানিরপেক্ষ মনে করা যায়। রাউল্ট্ দেখান যে **কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব দ্রবীভূত হবার ফলে**

দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাসের পরিমাণ দ্রবীভূত দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশের সমান হবে। একে রাউল্‌টের সূত্র বলা হয়। *দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ x_2 হলে এই সূত্র অনুসারে,*

$$\frac{p^{\circ}-p}{p^{\circ}}=x_2 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (1)$$

দ্রাব যদি অনুদ্বায়ী না হয়, তাহলে p হবে দ্রবণের উপরিস্থিত বাষ্পে দ্রাবকের আংশিক চাপ। পরন্তু দ্রাব যদি তড়িৎবিশ্লেষ্য হয় তাহলে বিয়োজনের ফলে দ্রবণে আয়ন তৈরী হবে এবং দ্রাব এককের সংখ্যা বেড়ে যাবে। সেক্ষেত্রে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাসও বেড়ে যাবে। সুতরাং রাউল্‌টের সূত্র কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাবের দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

যেহেতু দ্রবণের উপাদানসমূহের পরিমাণ ঠিক থাকলে তাদের আণবিক ভগ্নাংশও ঠিক থাকবে, সুতরাং $(p^{\circ}-p)/p^{\circ}$-কে সকল উষ্ণতায় একটি নিত্যরাশি হতে হবে। উপরের আলোচনায় দেখা গেছে যে দ্রবণ যদি যথেষ্ট লঘু হয়, তবেই একমাত্র $(p^{\circ}-p)/p^{\circ}$ উষ্ণতানিরপেক্ষ হতে পারে। অতএব রাউল্‌টের সূত্র অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাবের যথেষ্ট লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

দ্রবণে দ্রাবকের আণবিক ভগ্নাংশ x_1 হলে, $x_1=1-x_2$ হবে। (1) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে,

$$1-\frac{p^{\circ}-p}{p^{\circ}}=1-x_2$$

বা
$$\frac{p}{p^{\circ}}=x_1$$

$$\therefore \qquad p=p^{\circ}x_1 \qquad \cdots \qquad (2)$$

অর্থাৎ দ্রবণের বাষ্পচাপ একই উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ ও তার আণবিক ভগ্নাংশের গুণফলের সমান হবে। রাউল্‌টের সূত্রকে এভাবেও প্রকাশ করা যায়।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, p° নির্দিষ্ট হওয়ায়, দ্রবণের বাষ্পচাপ দ্রাবকের আণবিক ভগ্নাংশের সমানুপাতিক। এভাবেও রাউল্‌টের সূত্রকে প্রকাশ করা যায়।

দ্রাবের আণবিক ওজন নির্ণয় (Determination of molecular weight of a solute) : যেসকল দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্‌টের সূত্র প্রযোজ্য, সেইসকল দ্রবণে উপস্থিত দ্রাবের আণবিক ওজন বাষ্পচাপ হ্রাসের পরিমাণ নির্ণয় করে হিসাব করা যায়। দ্রবণে দ্রাবক ও দ্রাবের পরিমাণ ও আণবিক ওজন যথাক্রমে a, b, ও m_1, m_2 হলে, দ্রাবকের গ্রাম অণুর সংখ্যা (n_1) হবে a/m_1 এবং দ্রাবের গ্রাম অণুর সংখ্যা (n_2) হবে b/m_2। সেক্ষেত্রে (1) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{b/m_2}{a/m_1 + b/m_2} \quad \cdots \quad (3)$$

যথেষ্ট লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে $n_1 \gg n_2$ হওয়ায়,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{bm_1}{am_2} \quad (4)$$

(3) ও (4) নং সমীকরণ অনুসারে দ্রাবের আণবিক ওজন, m_2, নির্ণয়ের জন্য প্রয়োজনীয় অপর সবগুলি রাশিই পরিমাপযোগ্য।

উদাহরণ : একটি শর্করার 25·00 গ্রামকে 500 গ্রাম জলে দ্রবীভূত করার ফলে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পচাপ পাওয়া গেল 18·06 মি. মি.। একই উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ 18·15 মি. মি. হলে শর্করাটির আণবিক ওজন হিসাব কর। (কলিকাতা, 1973)

এখানে $p^\circ = 18{\cdot}15$ মি. মি. ; $p = 18{\cdot}06$ মি. মি. ; $a = 500$ গ্রাম ;

$b = 25{\cdot}00$ গ্রাম ; $m_1 = 18$; $m_2 = ?$ রাউল্‌টের সূত্র থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ বা } \frac{p^\circ}{p^\circ - p} = \frac{n_1 + n_2}{n_2} = 1 + \frac{n_1}{n_2}$$

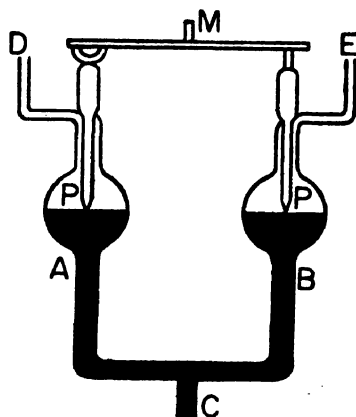
অর্থাৎ $$\frac{n_1}{n_2} = \frac{p^\circ}{p^\circ - p} - 1 = \frac{p}{p^\circ - p}$$

বা $$\frac{am_2}{bm_1} = \frac{p}{p^\circ - p}$$

$$m_2 = \left(\frac{p}{p^\circ - p}\right) \cdot \frac{bm_1}{a}$$

$$= \frac{18 \cdot 06}{0 \cdot 09} \times \frac{25 \times 18}{500} = 180 \cdot 6$$

বাষ্পচাপ হ্রাসের পরীক্ষামূলক নির্ণয়ঃ বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাসের পরিমাণ খুবই কম হয়। যেমন সাধারণ উষ্ণতায় $M/10$ জলীয় দ্রবণে কোন দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ মোটামুটি 0·0018 এবং জলের বাষ্পচাপ মোটামুটি 24 মি. মি. হওয়ায় বাষ্পচাপের হ্রাস হবে 0·0432 মি. মি.। এক্ষেত্রে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস হবে 0·0018 মি. মি.। বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণের বাষ্পচাপ পৃথক ভাবে মেপে এই সামান্য পরিমাণ হ্রাস সঠিক নির্ণয় করা দুরূহ। এইজন্য সরাসরি অথবা একই পরীক্ষা থেকে $(p^\circ - p)$ নির্ণয় করা হয়। দুটি পদ্ধতি নিচে বর্ণনা করা হল।

বিভেদক পদ্ধতি (Differential method)**:** এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত একটি যন্ত্র ছবিতে দেখানো হল। A এবং B দুটি বাল্‌ব্‌, C মার্কারীভাণ্ডারের সংগে যুক্ত। বাল্‌ব্‌-দুটির প্রত্যেকের ব্যাস 4 সেন্টিমিটারের

চিত্র 6·1. বাষ্পচাপ হ্রাস নির্ণয়

মত এবং তাদের মধ্যে PP সূচক-কাঁটা দুটি সীল করে দেওয়া আছে। কাঁটা-দুটি থাকে খাড়াভাবে এবং এদের অপর প্রান্তদ্বয় একটি অনুভূমিক সমতল কাচ দ্বারা যুক্ত করা থাকে। এই সমতল কাচের মধ্যভাগে একটি আয়না

M দৃঢ়ভাবে সংযুক্ত থাকে। A এবং B-এর দুটি নির্গম নল (যথাক্রমে D এবং E) আছে। প্রথমে D এবং E-এর প্রান্তদেশ পরস্পর সংযুক্ত করে A এবং B-এর মধ্যে চাপ সমান করা হয়। তারপর যন্ত্রটিকে সামান্য ঘুরিয়ে-ফিরিয়ে বা কাত করে (স্ক্রুর সাহায্যে) এমন অবস্থায় আনা হয় যাতে মার্কারীপৃষ্ঠে P-এর যে প্রতিবিম্ব সৃষ্ট হয় তা P-এর দিকে একই সরলরেখায় থাকে। এই অবস্থায় ম্যানোমিটারের পাঠকে (reading) শূন্য ধরা হয়। এরপর D-কে দ্রাবক-বাষ্পের সংগে এবং E-কে দ্রবণ-বাষ্পের সংগে যুক্ত করা হয়। বাষ্পচাপের সামান্য পার্থক্য থাকায় মার্কারীপৃষ্ঠ দুটি বাল্বে একই উচ্চতায় থাকবে না। এই অবস্থায় যন্ত্রটিকে কাত করে এমন একটি অবস্থায় আনা হয়, যখন P ও তার প্রতিবিম্ব দুটি বাল্বেই একই রেখায় থাকে। কিন্তু এই অবস্থায় M-এর উপরে আপতিত রশ্মির প্রতিফলন মূল অবস্থায় প্রতিফলনের থেকে পৃথক হবে। এই প্রতিফলনের পার্থক্য থেকে $p^{\circ}-p$, অর্থাৎ বাষ্পচাপের হ্রাস হিসাব করা হয়।

বাষ্পমোচন পদ্ধতি (Transpiration method): এই পদ্ধতিতে বায়ুকে দ্রাবকবাষ্পে সম্পৃক্ত করে সঠিক বিশোষক দ্বারা দ্রাবক বাষ্পকে বিশোষিত করা হয় এবং ঐ একই বায়ুকে একই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্প দ্বারা সম্পৃক্ত করে বিশোষক দ্বারা বিশোষিত করা হয়। দুটি বিশোষকের ওজন থেকে একই উষ্ণতায় দ্রাবক ও দ্রবণের সম্পৃক্ত বাষ্পের পরিমাণ জানা যায়। বায়ুর সঠিক সম্পৃক্তকরণ নিশ্চিত করার জন্য ওয়াশবার্ন এবং হিউসে (E. W. Washburn and E. W. Heuse, 1915) নিম্নবর্ণিত পদ্ধতি ব্যবহার করেন।

ধরা যাক পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা $25^{\circ}C$। তাহলে এর চেয়ে বেশি উষ্ণতায় রক্ষিত সম্পৃক্তকারকের মধ্যে নির্দিষ্ট পরিমাণ বায়ু চালনা করা হয়। ফলে $25^{\circ}C$ উষ্ণতার নিরিখে এই বায়ু সম্পৃক্তকারকের দ্রাবকের (জলীয়) বাষ্প দ্বারা অতিসম্পৃক্ত হয়। অতঃপর এই বায়ুকে দ্রাবকের মধ্যে প্রেরণ করা হয়। দ্রাবক থেকে নির্গত বায়ুকে প্রথম বিশোষক (জলীয় বাষ্পের ক্ষেত্রে অনার্দ্র $CaCl_2$) দ্বারা শোষণ করানো হয়। প্রথম বিশোষক থেকে নির্গত বায়ুকে প্রথমে একটি সম্পৃক্তকারকের মধ্য দিয়ে চালনা করার পর দ্রবণের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত করানো হয় এবং নির্গত বায়ুকে দ্বিতীয় বিশোষকের মধ্য দিয়ে চালনা করা হয়। এরপর নির্গত বায়ুকে বিশুদ্ধ দ্রাবকের মধ্য দিয়ে চালনা করে তৃতীয় বিশোষকে বিশোষণ ঘটানো হয়। অর্থাৎ পরীক্ষাটি দাঁড়ালো এরকম—

সম্পৃক্তকারক → বিশুদ্ধ দ্রাবক (A) → বিশোষক (A) → সম্পৃক্তকারক (দ্রবণ) → দ্রবণ (B) → বিশোষক (B) → সম্পৃক্তকারক (দ্রাবক) → বিশোষক (C)

বিশোষক (A) এবং বিশোষক (C)-এ বিশোষণের পরিমাণ একই হবে, না হলে উভয়ের গড় মান নিতে হবে।

হিসাব : ধরা যাক জলীয় বাষ্পসম্পৃক্ত বায়ুতে বায়ুর গ্রাম অণুসংখ্যা n_a এবং জলীয় বাষ্পের গ্রাম অণুসংখ্যা n_b। এদের আংশিক চাপ যথাক্রমে p_a এবং p_b। তাহলে ডালটনের আংশিক চাপ সূত্র অনুসারে,

$$\frac{n_a}{n_b}=\frac{p_a}{p_b} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (5)$$

আবার গ্যাসের সূত্র অনুসারে $p_a v_a = n_a RT$, v_a হল p_a আংশিক চাপে n_a গ্রাম অণু বায়ুর আয়তন। সুতরাং

$$n_b = p_b v_a / RT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (6)$$

সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও p চাপে v_a আয়তন বায়ুকে সম্পৃক্তকারী জলীয় বাষ্পের গ্রাম অণুসংখ্যাকে, অর্থাৎ তার ভর, m-কে, নিচের মত প্রকাশ করা যায় :

$$m = kpv_a \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (7)$$

$k=$ ধ্রুবক। যেহেতু বিভিন্ন পর্যায়ে বায়ুর একই ভর ব্যবহার করা হয়েছে, সুতরাং দ্রাবক বা দ্রবণ থেকে নির্গত বায়ুর আয়তন দ্রাবকে বা দ্রবণে তার আংশিক চাপের ব্যস্তানুপাতিক হবে। যদি দ্রাবক ও দ্রবণের উপরে মোট চাপ যথাক্রমে P_A এবং P_B হয় এবং দ্রাবক ও দ্রবণের উপরে জলীয় বাষ্পের আংশিক চাপ যথাক্রমে p° এবং p হয়, তাহলে হবে

$$\frac{v_A}{v_B}=\frac{P_B - p}{P_A - p^\circ} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (8)$$

v_A এবং v_B যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রবণ থেকে নির্গত বায়ুর আয়তন। যদি বিশোষক (A) এবং বিশোষক (B)-তে শোষণের পরিমাণ যথাক্রমে m_A এবং m_B হয়, তাহলে (7) নং সমীকরণের সাহায্যে আমরা পাই,

$$\frac{m_A}{m_B}=\frac{p^\circ v_A}{p v_B} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (9)$$

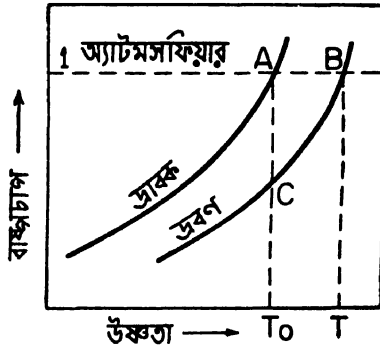
(8) ও (9) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\frac{p^{\circ}-p}{p}=\frac{m_A(P_A-p^{\circ})-m_B(P_B-p)}{m_B P_B}$$

$$=A \text{ (ধরা যাক)} \quad \cdots \quad (10)$$

$$\therefore \quad \frac{p^{\circ}-p}{p^{\circ}}=\frac{A}{1+A} \quad \cdots \quad (11)$$

p° সাধারণত জলীয় বাষ্পের তালিকা থেকে পাওয়া যায়। P_A এবং P_B U-আকৃতির ম্যানোমিটারের সাহায্যে নির্ণয় করা হয়—ম্যানোমিটারের একপ্রান্ত পাত্রের সংগে যুক্ত করা হয়, অপর প্রান্ত খোলা থাকে। এর থেকে বায়ুর চাপ (ব্যারোমিটারে প্রাপ্ত) ও P_A বা P_B-এর পার্থক্য নির্ণীত হয়। বায়ুর চাপ থেকে এই পার্থক্য বাদ দিয়ে P_A বা P_B হিসাব করা হয়। এইভাবে A জানা যায়।

দ্রবীভূত পদার্থের জন্য দ্রাবকের স্ফুটনাংক উন্নয়ন (Elevation of the boiling point of a solvent due to a dissolved substance) : যখন কোন তরলের নিজস্ব বাষ্পচাপ বহিঃস্থ চাপের সমান

চিত্র 6·2. স্ফুটনাংক উন্নয়ন

হয় তখন তার স্ফুটন ঘটে এবং স্ফুটনের উষ্ণতাকে ঐ নির্দিষ্ট চাপে ঐ তরলের স্ফুটনাংক বলা হয়। একই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ দ্রবণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হওয়ায় যে উষ্ণতায় দ্রাবকের স্ফুটন ঘটবে সেই উষ্ণতায় দ্রবণেব স্ফুটন ঘটবে না, কারণ সেই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ বহিঃস্থ চাপ

অপেক্ষা কম থাকবে। দ্রবণের স্ফুটনের জন্য উষ্ণতা আরও বাড়াতে হবে যাতে দ্রবণের বাষ্পচাপ ও বহিঃস্থ চাপ সমান হতে পারে। স্বভাবতই দ্রবণের স্ফুটনাংক (T) দ্রাবকের স্ফুটনাংক (T_0) অপেক্ষা বেশি হবে। $T-T_0$ $(=\Delta T_b)$-কে স্ফুটনাংক উন্নয়ন বলা হয়। (6·2) নং চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে যে A বিন্দুতে যখন দ্রাবকের বাষ্পচাপ বহিঃস্থ চাপের সমান, তখন দ্রবণের বাষ্পচাপ C বিন্দু থেকে পাওয়া যায়। দ্রবণের স্ফুটন হবে B বিন্দুতে।

দ্রাবকের স্ফুটনাংক উন্নয়ন এবং দ্রবণের গাঢ়ত্বের মধ্যে একটি সম্পর্ক আছে। এই সম্পর্ক তাপগতিক উপায়ে নিচের মত নিরূপণ করা যায়। ধরা যাক T_0 উষ্ণতায়, অর্থাৎ দ্রাবকের স্ফুটনাংকে, দ্রাবকের বাষ্পচাপ p_0 (A বিন্দু) এবং ঐ উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ p (C বিন্দু)। B বিন্দুতে দ্রবণের বাষ্পচাপ p^0। দ্রাবকের আণবিক বাষ্পীভবন তাপ L_e। দ্রবণটি লঘু হওয়ায় দ্রবণের আণবিক বাষ্পীভবন তাপও L_e হবে। দ্রাবক বা দ্রবণের বাষ্পের ক্ষেত্রে ক্ল্যাপেরন-ক্লসিয়াস সমীকরণ প্রযোজ্য ধরে নিলে, B ও C বিন্দুর জন্য আমরা পাই,

$$\ln p^0 = \frac{-L_e}{RT} + z \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (12)$$

$$\text{এবং } \ln p = -\frac{L_e}{RT_0} + z \text{ (ধ্রুবক)} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (13)$$

(13) নং থেকে (12) নং সমীকরণ বিয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$\ln\frac{p}{p^0} = -\frac{L_e}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right) = -\frac{L_e}{R}\left(\frac{T-T_0}{TT_0}\right) \qquad \cdots \qquad (14)$$

T এবং T_0-এর পার্থক্য খুব বড় না হওয়ায় TT_0-কে T_0^2 দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়। $T-T_0=\Delta T_b$ মনে রেখে (14) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\ln\frac{p}{p^0} = -\frac{L_e}{R}\cdot\frac{\Delta T_b}{T_0^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (15)$$

রাউল্টের সূত্র অনুসারে $p/p^0 = x_1 = 1-x_2$। x_1 ও x_2 যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ। সুতরাং

$$\ln(1-x_2) = -\frac{L_e}{R}\cdot\frac{\Delta T_b}{T_0^2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (16)$$

x_2 অত্যন্ত ছোট হওয়ায় $ln(1-x_2)$-এর প্রসারণ ঘটিয়ে এবং x_2-এর উচ্চঘাতসম্পন্ন পদসমূহকে উপেক্ষা ক'রে আমরা পাই,

$$-x_2 = -\frac{L_e}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_0^2}$$

অর্থাৎ $$\Delta T_b = \frac{RT_0^2 x_2}{L_e} \quad \cdots \quad \cdots \quad (17)$$

যদি দ্রবণে দ্রাবকের পরিমাণ a গ্রাম, দ্রাবের পরিমাণ b গ্রাম এবং দ্রাবক ও দ্রাবের আণবিক ওজন যথাক্রমে m_1 এবং m_2 হয়, তাহলে দ্রবণটি লঘু হওয়ায় $x_2 = bm_1/am_2$ হবে। সেক্ষেত্রে,

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{L_e} \cdot \frac{bm_1}{am_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (18)$$

$$= \frac{RT_0^2}{1000\, m_1 l_e} \cdot \frac{1000bm_1}{am_2}$$

$$= \frac{RT_0^2}{1000 l_e} \cdot \frac{1000b}{am_2} \quad \cdots \quad (19)$$

l_e = দ্রাবের প্রতি গ্রামের বাষ্পীভবন তাপ। প্রতি 1000 গ্রাম দ্রাবকে দ্রবীভূত দ্রাবের গ্রাম অণুসংখ্যাকে দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্ব বলা হয়। এক্ষেত্রে মোল্যাল গাঢ়ত্ব (c_m) হবে $1000b/am_2$। R-এর মান 2 ক্যালরি প্রতি ডিগ্রী প্রতি গ্রাম অণু ধরলে (19) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta T_b = \frac{0{\cdot}002\, T_0^2}{l_e} \cdot c_m \quad \cdots \quad \cdots \quad (20)$$

$$= K_b \cdot c_m \quad \cdots \quad \cdots \quad (21)$$

$K_b = 0.002 T_0^2/l_e$ = ধ্রুবক। এই ধ্রুবককে **মোল্যাল উন্নয়ন ধ্রুবক** (molal elevation constant) বলা হয়, কারণ 1 মোল্যাল ($c_m = 1$) দ্রবণে K_b স্ফুটনাংক উন্নয়নের পরিমাণ নির্দেশ করে।

(21) নং সমীকরণ দ্রাবকের স্ফুটনাংক উন্নয়ন ও দ্রবণের গাঢ়ত্বের মধ্যে সম্পর্ক-নির্দেশক। এই সমীকরণ অনুযায়ী ও তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে। কারণ উদ্বায়ী হলে দ্রবণের উপরিভাগে দ্রাবক বাষ্পের সংগে দ্রাবের বাষ্পও থাকবে, ফলে দ্রবণে দ্রাবের পরিমাণ কমে যাবে। আর তড়িৎবিশ্লেষ্য হলে দ্রবণে দ্রাবের বিয়োজনের ফলে মোল্যাল

শক্তির বৃদ্ধি ঘটবে। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে, কোন দ্রাবকে অনুযায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাব দ্রবীভূত হবার ফলে দ্রাবকের স্ফুটনাংকের যে উন্নয়ন ঘটবে তা দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক হবে। এই বক্তব্যকে স্ফুটনাংক উন্নয়নের সূত্র বলা হয়।

কোন দ্রাবকের মোল্যাল উন্নয়ন অংক তার স্ফুটনাংক এবং বাষ্পীভবন তাপ থেকে হিসাব করা যায়। যেমন জলের ক্ষেত্রে স্বাভাবিক স্ফুটনাংক $100°C$ বা $373°K$ এবং প্রতি গ্রামের বাষ্পীভবন তাপ 539 ক্যালরি হওয়ায়,

$$K_b = \frac{0.002T_0^2}{l_e} \qquad \cdots \qquad (22)$$

$$= 0.515$$

পরীক্ষায় দেখা যায় যে কোন দ্রাবকে K_b-মান দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল নয়, অর্থাৎ স্ফুটনাংক উন্নয়ন একটি সংখ্যাগত ধর্ম। পরন্তু বিভিন্ন দ্রাবকের পরীক্ষালব্ধ K_b-মান ও (22) নং সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া K_b-মানের মধ্যে যথেষ্ট মিল থাকায় মনে করা যায় যে (21) নং সমীকরণে উপনীত হবার জন্য যেসব ধারণা করা হয়েছে সেগুলি ঠিক।

আণবিক ওজন নির্ণয়ঃ $\Delta T_b = K_b c_m = K_b \dfrac{1000b}{am_2}$

$$\text{বা} \quad m_2 = \frac{K_b}{\Delta T_b} \cdot \frac{1000b}{a} \qquad \cdots \qquad (23)$$

(23) নং সমীকরণের দক্ষিণদিকের প্রতিটি রাশি পরিমাপযোগ্য হওয়ায় দ্রাবের আণবিক ওজন m_2 নির্ণয় করা যাবে। নির্দিষ্ট দ্রাবকে জ্ঞাত দ্রাবের নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবীভূত করে স্ফুটনাংক উন্নয়ন নির্ণয় করে K_b নির্ণয় করা হয়। তারপর দ্রাবকের নির্দিষ্ট পরিমাণে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব দ্রবীভূত করে স্ফুটনাংক উন্নয়ন মাপা হয়। এই পদ্ধতিকে **ইবিউলিওস্কোপিক পদ্ধতি** (ebullioscopic method) বলা হয়। স্ফুটন সংক্রান্ত পরীক্ষা-নিরীক্ষাকে **ইবিউলিওস্কোপি** (ebullioscopy) বলা হয়।

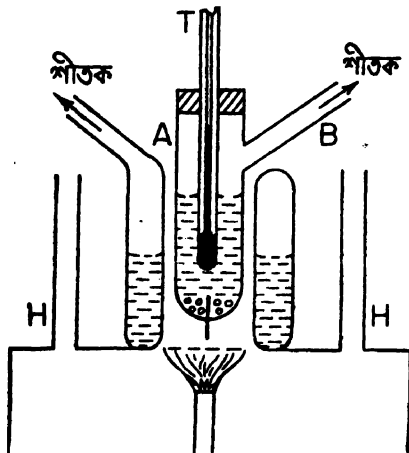
স্ফুটনাংক উন্নয়ন—পরীক্ষামূলক নির্ণয় (Elevation of boiling point—experimental determination)**:**

(*a*) **বেকম্যান পদ্ধতি** (Beckmann's method)**:** স্ফুটনাংক

উন্নয়নের পরিমাণ বিভিন্ন দ্রাবকের ক্ষেত্রে বেশ কম হওয়ায় সাধারণ থার্মোমিটার ব্যবহার করা যায় না। এইজন্য বেকম্যান একটি থার্মোমিটার উদ্ভাবন করেন যার সাহায্যে 0·01° পর্যন্ত সঠিকভাবে মাপা যায়। এই থার্মোমিটারকে **বেকম্যান থার্মোমিটার** বলে। এই থার্মোমিটারের সাহায্যে দ্রাবক বা দ্রবণের সত্যিকারের স্ফুটনাংক মাপা হয় না, সরাসরি দ্রাবক ও দ্রবণের স্ফুটনাংকের ব্যবধান মাপা হয়। এর নিচের দিকে আছে একটি বৃহৎ বাল্‌ব্, যার উপরের দিকে একটি সরু কৈশিক নল সংযুক্ত আছে। এই কৈশিক নল থার্মোমিটারের উপরের দিকে আর একটি বাল্‌বে গিয়ে শেষ হয়। উপরের বাল্‌ব্‌টি মার্কারীর সঞ্চয়ভাণ্ডার হিসেবে কাজ করে। নিচের বাল্‌বে মার্কারী ভরা থাকে এবং প্রয়োজনবোধে উপর থেকে নিচে অথবা নিচ থেকে উপরে মার্কারীর স্থানান্তরণ ঘটিয়ে নিচের বাল্‌বের মার্কারীর পরিমাণ বাড়ানো বা কমানো যায়। থার্মোমিটারটিতে মোট 6° রেখাঙ্কন আছে এবং প্রতি ডিগ্রীকে 100 ভাগে ভাগ করা আছে। পরীক্ষার শুরুতে থার্মোমিটারটিকে এমনভাবে উপযোজন করা হয় যাতে দ্রাবক বা দ্রবণের স্ফুটনের সময়ে মার্কারীর শীর্ষতল রেখাঙ্কনের মধ্যে থাকে।

একটি বড় ব্যাসের পরীক্ষানল (A) নেওয়া হয়। এই নলের উপরের দিকে একটি পার্শ্বনল (B) আছে। এই পার্শ্বনলকে একটি শীতকের (condenser) সংগে যুক্ত করা হয়। এর ফলে স্ফুটনের সময়ে যে বাষ্প বেরিয়ে যায় তা আবার জমে তরল হয়ে A-এর মধ্যে ফিরে আসে। A-এর মধ্যে ওজন করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবক নেওয়া হয় এবং এর মুখে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার (T) এমনভাবে লাগানো হয় যাতে থার্মোমিটারের নিম্নদেশ তরলে ডুবে থাকে। A নলের নিম্নদেশে একটি Pt তারের অংশ সীল করা থাকে। নলের ভিতরের তরলে কয়েকটি কাচের টুকরো ডুবিয়ে দেওয়া হয়। এই দুটি ব্যবস্থা দ্বারা অতি উত্তাপন নিবারণ করা হয়। এরপর যন্ত্রটিকে (6·4) নং চিত্রে দেখানোমত ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয়। ঠিক স্ফুটনের সময়ে

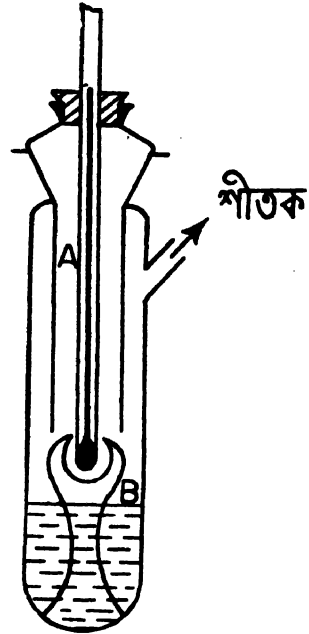
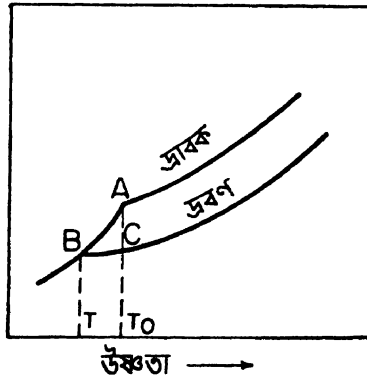
চিত্র 6·3. বেকম্যান থার্মোমিটার

থার্মোমিটারের মার্কারীপৃষ্ঠ অচল থাকে এবং তার উচ্চতা দেখে নেওয়া হয়। এরপর যন্ত্রটিকে শীতল করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব উপরোক্ত দ্রাবকের মধ্যে যোগ করে দ্রবীভূত করা হয় এবং একই ভাবে দ্রবণের স্ফুটনাংক দেখা হয়।

চিত্র 6·4. স্ফুটনাংক উন্নয়ন নির্ণয়—বেকম্যান পদ্ধতি

অতি উত্তাপন নিবারণের জন্য A-কে সরাসরি উত্তপ্ত করা হয় না। দুই-দেয়ালবিশিষ্ট একটি পাত্রের মধ্যে একে রাখা হয়। এই পাত্রটির মধ্যে দ্রাবক নেওয়া হয় এবং এই দ্রাবককে ফুটন্ত অবস্থায় রাখা হয়। সমগ্র যন্ত্রটিকে অ্যাসবেস্টস্ পাতের উপর বসিয়ে উত্তপ্ত করা হয়।

(*b*) **কট্রেল পদ্ধতি** (Cottrell's method)ঃ এই পদ্ধতিতে যে যন্ত্র ব্যবহার করা হয় তা (6·5) নং চিত্রে প্রদর্শিত হল। বড় ব্যাসের একটি নল A-এর মধ্যে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবক নেওয়া হয়। A-এর পার্শ্বনল শীতকের সংগে যুক্ত থাকে। এর ফলে স্ফুটনের সময়ে বেরিয়ে-যাওয়া বাষ্প আবার মূল পাত্রে ফিরে আসে। এই নলের মুখে একটি থার্মোমিটার প্রবিষ্ট করানো হয়। থার্মোমিটারটি এমনভাবে রাখা হয় যাতে A-এর মুখের ঢাকনা হিসেবেও এটি কাজ করতে পারে। A-এর নিচের দিকে (ভিতরে) একটি সচ্ছিদ্র ঢাকা অনুভূমিকভাবে রাখা হয় এবং তার উপরে একটি ফানেল উল্টোভাবে রাখা হয়। এই ফানেলের শেষাংশ এমনভাবে দুভাগে বিভক্ত যে থার্মোমিটারের বাল্ব্‌টি দুইভাগের মধ্যে থাকে। দ্রাবককে ছোট বার্নারের সাহায্যে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করলে স্ফুটনের সময়ে ফানেলের নলের মধ্য দিয়ে

দ্রাবক উপরে উঠে গিয়ে থার্মোমিটারের বাল্‌ব্‌টি ভিজিয়ে দেয়। থার্মোমিটারের এই অবস্থায় লক্ষিত উষ্ণতাই দ্রাবকের স্ফুটনাংক। এরপর যন্ত্রটিকে ঠাণ্ডা করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব A-এর মধ্যে প্রবিষ্ট করে দ্রবীভূত করা হয় ও একই ভাবে দ্রবণের স্ফুটনাংক মাপা হয়।

চিত্র 6·5. স্ফুটনাংক উন্নয়ন নির্ণয়—কট্‌রেল পদ্ধতি

দ্রবীভূত পদার্থের জন্য দ্রাবকের হিমাংক অবনমন (Depression of the freezing point of a solvent due to a dissolved substance) : তরল দ্রাবকের বাষ্প-চাপ-উষ্ণতা লেখ যে বিন্দুতে (A) কঠিন দ্রাবকের বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখের সংগে মিলিত হয় সেই বিন্দুর উষ্ণতা তরল দ্রাবকের হিমাংক (T_0)। এই বিন্দুতে কঠিন ও তরল দ্রাবক সাম্যাবস্থায় থাকে এবং দ্রাবকের বাষ্পচাপ (ধরা যাক) p^0। দ্রবণের বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখ যে বিন্দুতে (B) কঠিন দ্রাবকের বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখের সংগে মিলিত হয় সেই বিন্দুর উষ্ণতা হল দ্রবণের হিমাংক (T)। স্পষ্টতই $T < T_0$। $T_0 - T$

চিত্র 6·6. হিমাংক অবনমন

($=\Delta T_f$)-কে বলা হয় হিমাংক অবনমন। B বিন্দুতে দ্রাবকের বাষ্পচাপ p_s ধরা যাক। T_0 উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ p (C বিন্দু) ধরা যাক।

A এবং B বিন্দুতে ক্ল্যাপেরন-ক্লসিয়াস সমীকরণ প্রয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$lnp^{\circ} = -\frac{L_s}{RT_0} + z \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (24)$$

এবং $$lnp_s = -\frac{L_s}{RT} + z \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (25)$$

অর্থাৎ $$ln\frac{p_s}{p_0} = -\frac{L_s}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]$$

$$= -\frac{L_s\Delta T_f}{RTT_0} = -\frac{L_s\Delta T_f}{RT_0^2} \quad \cdots \quad (26)$$

যেহেতু T এবং T_0-এর মধ্যে খুব বেশি ব্যবধান নেই, সেইজন্য $TT_0 = T_0^2$ লেখা যায়। L_s = দ্রাবকের আণবিক ঊর্ধ্বপাতন তাপ।

B এবং C বিন্দুতে পাওয়া যায়,

$$lnp_s = -\frac{L_e}{RT} + z' \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (27)$$

এবং $$lnp = -\frac{L_e}{RT_0} + z' \text{ (ধ্রুবক)} \quad \cdots \quad (28)$$

অর্থাৎ $$ln\frac{p}{p_s} = -\frac{L_e}{R}\left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right] = \frac{L_e\Delta T_f}{RT_0^2} \quad \cdots \quad (29)$$

L_e = দ্রাবকের বা দ্রবণের (লঘু হওয়ায়) আণবিক বাষ্পীভবন তাপ।

(26) ও (29) নং সমীকরণ পরস্পর যোগ করে পাওয়া যায়,

$$ln\frac{p}{p_0} = -\frac{(L_s - L_e)\Delta T_f}{RT_0^2} = -\frac{L_f\Delta T_f}{RT_0^2} \quad \cdots \quad (30)$$

$L_f = L_s - L_e$ = দ্রাবকের আণবিক গলন তাপ। (30) নং সমীকরণ (15) নং সমীকরণের অনুরূপ। সুতরাং স্ফুটনাংক উন্নয়নের ক্ষেত্রে যেরূপ করা হয়েছে সেইরূপে অগ্রসর হয়ে পাওয়া যাবে,

$$\Delta T_f = \frac{RT_0^2 x_2}{l} \quad \cdots \quad (31)$$

x_2 = দ্রবণে দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ$\approx bm_1/am_2$ । a, b, m_1, এবং m_2 যথাক্রমে দ্রাবকের পরিমাণ, দ্রাবের পরিমাণ দ্রাবকের আণবিক ওজন এবং দ্রাবের আণবিক ওজন। সুতরাং

$$\Delta T_f = \frac{RT_0^2}{L_f} \cdot \frac{bm_1}{am_2} = \frac{RT_0^2}{l_f} \cdot \frac{b}{am_2} \quad \cdots \quad (32)$$

$$= \frac{RT_0^2}{1000 l_f} \cdot \frac{1000b}{am_2} \quad \cdots \quad (33)$$

পূর্বের ন্যায় অগ্রসর হয়ে পাওয়া যায়,

$$\Delta T_f = \frac{0{\cdot}002\, T_0^2}{l_f} \cdot c_m \quad \cdots \quad (34)$$

$$= K_f . c_m \quad \cdots \quad (35)$$

c_m = দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্ব। K_f = ধ্রুবক। K_f-এর নাম **মোল্যাল অবনমন অংক** (molal depression constant), কারণ 1 মোল্যাল দ্রবণে K_f অবনমনের মান নির্দেশক।

স্ফুটনাংক উন্নয়নের ন্যায় এক্ষেত্রে (35) নং সমীকরণ থেকে বলা যায় যে **অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাব কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত হলে দ্রাবকের হিমাংকের যে অবনমন ঘটে তা দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক।** এই বক্তব্যকে **হিমাংক অবনমনের সূত্র** বলা হয়।

দ্রাবের আণবিক ওজন নির্ণয়ঃ m_2 আণবিক ওজনবিশিষ্ট দ্রাবের b গ্রাম যদি দ্রাবকের a গ্রামে দ্রবীভূত হয় তাহলে দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্ব হবে $1000b/am_2$। সুতরাং (35) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta T_f = K_f \frac{1000b}{am_2}$$

$$\text{অর্থাৎ } m_2 = K_f \cdot \frac{1000b}{a\Delta T_f} \quad \cdots \quad (36)$$

জ্ঞাত দ্রাবের দ্রবণ নিয়ে পরীক্ষা করে দ্রাবকের K_f নির্ণয় করা হয়। ΔT_f পরিমাপযোগ্য রাশি হওয়ায় (36) নং সমীকরণের সাহায্যে দ্রাবের আণবিক ওজন m_2 নির্ণয় করা যাবে।

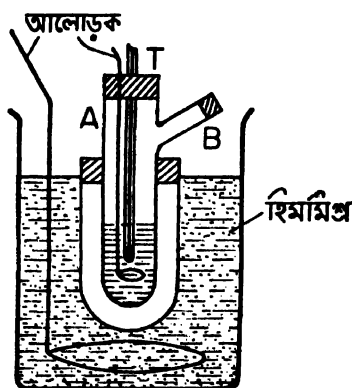
উদাহরণ : 100 গ্রাম জলে 0·684 গ্রাম চিনি দ্রাবিত করলে জলের হিমাংক 0·037°C কমে যায়। জলের আণবিক হিমাংক অবনমন হিসাব কর। চিনির আণবিক ওজন 342।

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1965—অনূদিত)

$$\text{মোল্যাল গাঢ়ত্ব } c_m = \frac{0{\cdot}684 \times 1000}{342 \times 100} = 0{\cdot}02$$

$$K_f = \Delta T_f / c_m = 0{\cdot}037/0{\cdot}02 = 1{\cdot}85 \text{ ডিগ্রী/মোল্যাল।}$$

হিমাংক অবনমন-পরীক্ষামূলক নির্ণয় (Depression of freezing point - experimental determination) **:**

(*a*) **বেকম্যান পদ্ধতি :** পার্শ্বনলযুক্ত একটি বড় ব্যাসের কাচনলে (A) নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবক নেওয়া হয়। নলের মুখ যে ছিপি দ্বারা বন্ধ করা হয় তার মধ্য দিয়ে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার এবং একটি আলোড়ক

চিত্র 6·7. হিমাংক অবনমন নির্ণয় (বেকম্যান)

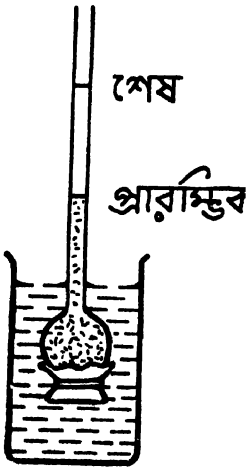
প্রবিষ্ট করানো হয়। থার্মোমিটারের বাল্‌ব্ দ্রাবকের মধ্যে ডুবে থাকে। A-কে আরও বড় ব্যাসের অপর একটি কাচনলের মধ্যে রাখা হয়। এর ফলে দুটি নলের মধ্যবর্তী অঞ্চলে যে বায়ু থাকে তার দ্বারা অতিশীতলীকরণ নিবারিত হয়। সম্পূর্ণ যন্ত্রটিকে অতঃপর হিমমিশ্রে আংশিক নিমজ্জিত করা হয়। প্রথমে A নলটিকে সরাসরি হিমমিশ্রে নিমজ্জিত করে দ্রাবককে কঠিনে পরিণত করা হয়। তারপর হাতের গরমে ঐ কঠিনকে পুনরায় তরলে

পরিণত করে (6·7) নং চিত্রে দেখানো মত রাখা হয় এবং দ্রাবককে আলোড়িত করা হয়। কঠিনীভবনের সময়ে যে স্থির উষ্ণতা পাওয়া যায় তা থার্মোমিটার T থেকে দেখে নেওয়া হয়। এই উষ্ণতা হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাংক। এরপর A-কে হিমমিশ্রের বাইরে এনে ভিতরের দ্রাবককে তরল করে পার্শ্বনলের মধ্য দিয়ে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব যোগ করা হয়। দ্রাব দ্রবীভূত হবার পর পুনরায় উপরের মত হিমাংক মাপা হয়। এই হিমাংক দ্রবণের হিমাংক। দুটি হিমাংকের পার্থক্য হল হিমাংক অবনমনের পরিমাণ।

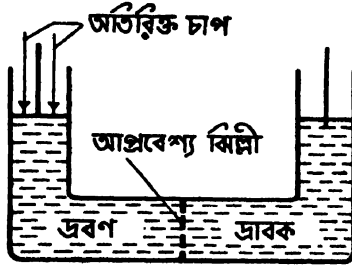
(*b*) **রাস্টের পদ্ধতি** (Rast's method)**:** রাস্ট দ্রাবক হিসেবে ক্যামফর (কর্পূর) ও ক্যামফরসঞ্জাত যৌগসমূহ ব্যবহার করেন। এই দ্রাবকগুলির মোল্যাল অবনমনের পরিমাণ এত বেশি (ক্যামফরের ক্ষেত্রে ≈ 40) যে লঘু দ্রবণগুলির ক্ষেত্রেও হিমাংক অবনমনের পরিমাণ বেশ বেশি হয় এবং সাধারণ থার্মোমিটারের সাহায্যেই তা লক্ষ্য করা যায়। প্রথমে ক্যামফরের গলনাংক নির্ণয় করা হয়। চূর্ণিত ক্যামফরকে একটি একমুখ বন্ধ ছোট কৈশিক নলের মধ্যে নিয়ে নলটিকে একটি থার্মোমিটারের ভিজে বাল্‌বের উপর আটকে দেওয়া হয়। তারপর সালফিউরিক অ্যাসিড গাহে ঐ থার্মোমিটারের বাল্‌ব্‌টি নিমজ্জিত করা হয়। ফলে কৈশিক নলটিও আংশিক নিমজ্জিত হয়। এরপর ধীরে ধীরে অ্যাসিডকে উত্তপ্ত করা হয়। ক্যামফরের গলনের সময়ে উষ্ণতা লক্ষ্য করা হয়। আবার গলিত ক্যামফরের কঠিনী-ভবনের উষ্ণতাও লক্ষ্য করা হয়, অবশ্য এসময়ে বার্নার সরিয়ে নিয়ে অ্যাসিডকে ঠাণ্ডা হতে দেওয়া হয়। দুটি উষ্ণতার গড় হল ক্যামফরের গলনাংক। নির্দিষ্ট পরিমাণ ক্যামফরের সংগে নির্দিষ্ট পরিমাণ কঠিন দ্রাব মিশিয়ে উত্তাপ দ্বারা মিশ্রণকে সম্পূর্ণ গালিয়ে নিয়ে আবার ঠাণ্ডা করে মিশ্রণকে কঠিন করা হয়। এই কঠিনের গলনাংক উপরের পদ্ধতি অনুসারে মাপা হয়। এটি হল দ্রবণের গলনাংক। ক্যামফরের গলনাংক ও এই গলনাংকের পার্থক্যই হল হিমাংক অবনমন।

অস্‌মোসিস ও অস্‌মোটিক চাপ (Osmosis and osmotic pressure)**:** কোন দ্রবণকে তার দ্রাবক থেকে জীবদেহের ঝিল্লী (animal membrane) দ্বারা পৃথক করে রাখলে দেখা যায় যে দ্রাবক দ্রবণে প্রবেশ করে দ্রবণকে আরও লঘু করে দেয়। এই ঝিল্লীগুলির বৈশিষ্ট্য এই যে এগুলি সচ্ছিদ্র হলেও এদের ভিতর দিয়ে কেবলমাত্র একশ্রেণীর (যেমন দ্রাবক) অণুই চলাচল করতে পারে। এই কারণে এগুলিকে **আপ্রবেশ্য**

ঝিল্লী (semipermeable membarane) বলা হয়। জীবদেহের ঝিল্লী ছাড়া আরও বহু পদার্থকে, যেমন সেলোফেন কাগজ, কপার ফেরোসায়ানাইড দ্বারা প্রলেপিত দেয়ালসমূহ প্রভৃতিকে আপ্রবেশ্য ঝিল্লী হিসেবে ব্যবহার করা যায়। দ্রবণকে আপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা অধিকতর লঘু দ্রবণ (একই দ্রাব ও দ্রাবক) থেকে পৃথক করে রাখলেও লঘুতর দ্রবণ থেকে গাঢ়তর দ্রবণে দ্রাবকের অনুপ্রবেশ ঘটে। কোন দ্রবণকে তার দ্রাবক থেকে অথবা একই লঘুতর দ্রবণ থেকে আপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা পৃথক করে রাখলে দ্রাবক বা লঘুতর দ্রবণ থেকে গাঢ়তর দ্রবণে দ্রাবকের এই যে অনুপ্রবেশ ঘটে, একে **অস্‌মোসিস** বলা হয়।

1748 সালে অ্যাবি নোলেত্‌ (Abbe Nollet) দেখান যে জীবদেহের ঝিল্লী দ্বারা প্রস্তুত থলির মধ্যে কোহল ভর্তি করে সেই থলিকে জলে আংশিক নিমজ্জিত করে রাখলে জল ক্রমশ থলির মধ্যে ঢুকতে থাকে এবং থলির মধ্যেকার চাপ ক্রমশ বাড়তে বাড়তে এমন পর্যায়ে আসে যে শেষপর্যন্ত থলিটি ফেটে যায়। অস্‌মোসিস ঘটনার এটিই প্রথম পর্যবেক্ষণ। নিচের মত পরীক্ষা দ্বারা অস্‌মোসিস দেখানো যায়। একটি থিস্‌ল ফানেলের মুখ শূকরের স্থলী দ্বারা আবদ্ধ করে উল্টে নেওয়া হয় এবং এর মধ্যে সুক্রোজ দ্রবণ নেওয়া হয়। এই অবস্থায় ফানেলটিকে (6·8) নং চিত্রে দেখানোমত জলে অথবা লঘুতর সুক্রোজ দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত করা হয়। এইভাবে রেখে দিলে দেখা যায় যে বাইরে থেকে জল ক্রমশ ফানেলের মধ্যে প্রবেশ করতে থাকে এবং ফানেলের মধ্যেকার দ্রবণপৃষ্ঠ উপরের দিকে উঠতে থাকে। এই প্রক্রিয়া অতি ধীরে ধীরে সংঘটিত হয়। শেষ-পর্যন্ত দ্রবণপৃষ্ঠ স্থির হয়, অর্থাৎ বাইরে থেকে ভিতরে জলের আর অনুপ্রবেশ ঘটে না। এই অবস্থায় ভিতরের দ্রবণ ও বাইরের দ্রাবক বা দ্রবণের মধ্যে একটি সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়।

চিত্র 6·8. অস্‌মোসিস

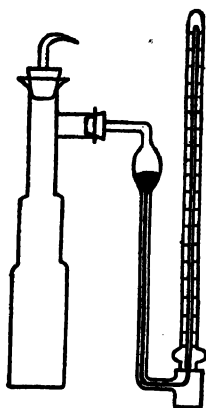
উপরের পরীক্ষায় দেখা যাচ্ছে যে ফানেলের মধ্যে জলস্থৈতিক চাপের (hydrostatic pressure) সৃষ্টি হয় এবং এই চাপ একটি সর্বোচ্চ সীমায়

উপনীত হলে অসমোসিস বন্ধ হয়। এই সর্বোচ্চ চাপকে সাধারণভাবে **অসমোটিক চাপ** (osmotic pressure) বলা যায়। অসমোটিক চাপের সঠিক সংজ্ঞা নিরূপণ করা যায় নিচের মত। একটি দ্রবণকে তার দ্রাবক থেকে সম্পূর্ণভাবে অপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা পৃথক করে রাখলে দ্রবণে

চিত্র 6·9. অসমোটিক চাপ

দ্রাবকের যে অনুপ্রবেশ ঘটবে তা বন্ধ করার জন্য দ্রবণের উপর চাপ বৃদ্ধি করতে হবে। সাম্য প্রতিষ্ঠিত হওয়া পর্যন্ত এই চাপবৃদ্ধি চলবে। সাম্যাবস্থায় দ্রবণের উপর প্রযুক্ত এই অতিরিক্ত চাপই হবে দ্রবণের অসমোটিক চাপ। অসমোটিক চাপ যেহেতু উষ্ণতার সংগে পরিবর্তিত হয়, অতএব পরীক্ষার সময়ে উষ্ণতা স্থির রাখতে হবে।

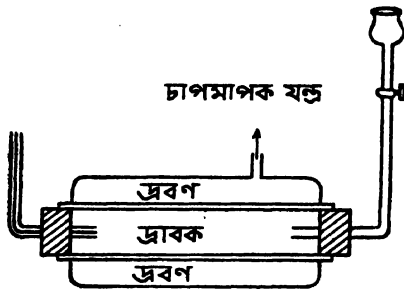
সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন দ্রবণের অসমোটিক চাপ বলতে বোঝা যায় যে ঐ দ্রবণকে তার দ্রাবক থেকে একটি সম্পূর্ণভাবে অপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা পৃথক করে রাখলে ঝিল্লীর মধ্য দিয়ে দ্রবণে দ্রাবকের অনুপ্রবেশ সম্পূর্ণভাবে বন্ধ করার জন্য সাম্যাবস্থায় দ্রবণের দিকে ঝিল্লীর উপর যে অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগ করতে হবে তাই।

অসমোটিক চাপ মাপন: (*a*) **ফেফারের পদ্ধতি (Pfeffer's method):** কোন দ্রবণের অসমোটিক চাপ পরিমাপের প্রধান অসুবিধা হল উপযুক্ত ঝিল্লীর অভাব। প্রথমত ঝিল্লীকে সঠিকভাবে অপ্রবেশ্য হতে হবে এবং দ্বিতীয়ত তাকে ভালোরকমের চাপসহ হতে হবে। ফেফার এই অসুবিধা দূর করেন অজৈব অধঃক্ষেপ কপার ফেরোসায়ানাইড দ্বারা প্রস্তুত ঝিল্লী ব্যবহার করে। তিনি অনুজ্জ্বল চীনেমাটির তৈরী একটি চোঙাকৃতি

পাত্রের দেয়ালের ছিদ্রগুলির মধ্যে কপার ফেরোসায়ানাইডের অধঃক্ষেপণ ঘটান। ফলে ছিদ্রগুলির আকার ছোট হয়ে যায় এবং কপার ফেরো-সায়ানাইডের আপ্রবেশ্য প্রকৃতি থাকায় দেয়ালগুলি আপ্রবেশ্য ঝিল্লীর ন্যায় আচরণ করে। অধঃক্ষেপণ ঘটান হয় এইভাবে—চোঙটিকে প্রথমে ভালোভাবে পরিষ্কার করে শূন্যীকরণ (evacuation) প্রক্রিয়া দ্বারা ছিদ্রসমূহ থেকে বায়ু সম্পূর্ণত বের করে দেওয়া হয়। চোঙটিকে জলে ডোবানোর পর 3% কপার সালফেট দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা হয় এবং ঐ দ্রবণের মধ্যে কয়েক ঘণ্টা খাড়াভাবে রাখা হয়। দ্রবণ থেকে বাইরে এনে পাত্রটির উপরিভাগ পাতিত জলে ধুয়ে নিয়ে ফিল্টার কাগজ দ্বারা মুছে নেওয়া হয়। বায়ুতে কিছুক্ষণ রাখার পর পাত্রটির মধ্যে 3% পটাশিয়াম ফেরোসায়ানাইড দ্রবণ ঢালা হয় এবং পাত্রটিকে পূর্বোক্ত কপার সালফেট দ্রবণে খাড়াভাবে আংশিক ডোবানো হয়। কপার আয়ন ও ফেরোসায়ানাইড আয়ন পরস্পর বিপরীতমুখে ভ্রমণ করায় ছিদ্রমধ্যে কপার ফেরোসারানাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়। এইভাবে পাত্রটির দেয়ালগুলিকে আপ্রবেশ্য করা হয়। পরবর্তী কালে মোর্স (Morse), ফ্রেজার (Frazer) এবং তাঁদের সহকর্মিবৃন্দ (1901—1923) তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতিতে ছিদ্রমধ্যে অধঃক্ষেপণ ঘটিয়ে আরও ভালো আপ্রবেশ্য ঝিল্লী প্রস্তুত করেন। তাঁরা পাত্রের মধ্যে লঘু কপার সালফেট দ্রবণ নিয়ে পাত্রটিকে খাড়াভাবে স্থাপন করেন লঘু পটাশিয়াম ফেরোসায়ানাইড দ্রবণের মধ্যে। পাত্রটির মধ্যে একটি কপার ইলেকট্রোড এবং বাইরের দ্রবণে একটি প্লাটিনাম ইলেকট্রোডের সাহায্যে তড়িৎচালনা করেন। কপারকে করা হয় অ্যানোড। তড়িৎচালনার ফলে কপার আয়ন বহির্মুখে এবং ফেরোসায়ানাইড আয়ন অন্তর্মুখে ধাবিত হওয়ার ফলে ছিদ্রমধ্যে অধঃক্ষেপণ ঘটে। যত বেশি অধঃক্ষেপ ছিদ্রমধ্যে সঞ্চিত হয় রোধ ততই বেড়ে যায়। এইভাবে সুষ্ঠু অধঃক্ষেপণ ঘটিয়ে ভালো ঝিল্লী পাওয়া যায়। পাত্রটিকে এরপর ধুয়ে শুকিয়ে নেওয়া হয়।

চিত্র 6·10. অসমোটিক চাপ মাপন (ফেফার)

অতঃপর পাত্রটির মধ্যে দ্রবণ নেওয়া হয় এবং এর মুখে একটি T আকারের নল সংযুক্ত করা হয়। এই T-নলের একমুখে একটি ম্যানোমিটার লাগানো

হয়, যার অপর মুখটি বন্ধ থাকে। T-নলের উপরের মুখ ছিপি দ্বারা বন্ধ করা হয়। সমগ্র যন্ত্রটিকে দ্রাবকের মধ্যে স্থাপন করা হয়। অস্‌মোসিসের ফলে পাত্রের মধ্যে চাপ বৃদ্ধি পায়। সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হলে ম্যানোমিটার থেকে চাপ লক্ষ্য করা হয়। এই চাপই পরীক্ষার উষ্ণতায় দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ।

বার্কলে ও হার্টলের পদ্ধতি (Berkeley and Hartley's method)**:** এই পদ্ধতিতে একটি চীনেমাটির চোঙকে অস্‌মোটিক চাপ পরিমাপের জন্য সেল হিসাবে ব্যবহার করা হয়। চোঙের দেয়ালের ছিদ্রগুলির মধ্যে তড়িৎ-বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে কপার ফেরোসায়ানাইড অধঃক্ষিপ্ত করা হয়। এই সেলকে গানমেটালের তৈরী একটি অপেক্ষাকৃত বড় চোঙের

চিত্র 6·11. অস্‌মোটিক চাপ মাপন (বার্কলে ও হার্টলে)

মধ্যে সম-অক্ষীয় ভাবে (coaxially) স্থাপন করা হয়। যন্ত্রটিকে অনুভূমিক-ভাবে রাখা হয়। সেলের দুই মুখ ছিপি দ্বারা বন্ধ করা হয়। একমুখে ছিপির মধ্য দিয়ে একটি খাড়াভাবে রক্ষিত ফানেলের প্রান্তদেশ এবং অপরমুখে একই ভাবে একটি খাড়াভাবে রক্ষিত কৈশিক নলের শেষাংশ সেলের মধ্যে প্রবিষ্ট করানো হয়। ফানেলের সাহায্যে সেলের মধ্যে দ্রাবক প্রবিষ্ট করানো হয়। বাইরের চোঙের পিঠে একটি চাপমাপক যন্ত্র (pressure gauge) লাগানো থাকে। সেলের মধ্যে দ্রাবক নেওয়া হয় এবং সেল ও বাইরের চোঙের মধ্যবর্তী অঞ্চলে দ্রবণ নেওয়া হয়। ফানেল ও সেলের সংযোগ স্টপককের সাহায্যে বন্ধ করে কৈশিক নলে দ্রাবকের উচ্চতা লক্ষ্য করা হয়। অস্‌মোসিসের ফলে দ্রাবক দ্রবণে প্রবেশ করে এবং কৈশিক নলে দ্রাবকের উচ্চতা কমে যায়। বাইরের চোঙের পিঠের উপর চাপ প্রয়োগ করে দ্রবণ

থেকে দ্রাবককে আবার সেলের মধ্যে যেতে বাধ্য করা হয় এবং কৌশিক নলে দ্রাবকের উচ্চতা প্রারম্ভিক স্তরে নিয়ে যাওয়া হয়। এইভাবে সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হলে যে চাপ লক্ষ্য করা যাবে তাই হবে পরীক্ষার উষ্ণতায় ঐ দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ।

অস্‌মোটিক চাপ পরিমাপের ফল : ফেফারের পদ্ধতিতে অনেক ত্রুটি ছিল। বিশেষত উষ্ণতা স্থির রাখার বিষয়ে এবং ঝিল্লীর আপ্রবেশ্যতা সম্পর্কে সন্দেহের অবকাশ ছিল। মোর্স, ফ্রেজার বা বার্কলে ও হার্টলের পদ্ধতিতে আরো ভালো ফল পাওয়া গেলেও ফেফারের প্রাপ্ত ফলসমূহের যথেষ্ট গুরুত্ব স্বীকার করা হয়ে থাকে। নিচে অস্‌মোটিক চাপ পরিমাপের কিছু ফল লিপিবদ্ধ করা হল।

তালিক 6·1. জলীয় সুক্রোজ দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ (ফেফার)—15°C

গাঢ়ত্ব (c) প্রতি 100 গ্রাম জলে দ্রাবের পরিমাণ (গ্রাম)	অসমোটিক চাপ (π) মি. মি. মার্কারী	$\frac{\pi}{c}$
1	535	535
2	1016	508
2·74	1518	554
4	2082	521
6	3075	513

তালিকা 6·2. জলীয় সুক্রোজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ (ফেফার)

পরম উষ্ণতা °K (T)	অসমোটিক চাপ (π)	π/T
280	505 মি. মি.	1·80
286·9	525	1·83
295·2	548	1·85
305·2	544	1·79
309·2	567	1·83

অস্‌মোটিক চাপের সূত্রসমূহ : ফেফারের পরীক্ষালব্ধ ফলসমূহের পর্যবেক্ষণ দ্বারা ভান্ট হফ (Van't Hoff) 1886 সালে অস্‌মোটিক চাপের দুটি সূত্র উদ্ভাবন করেন এবং তার সাহায্যে দেখান যে আচরণের দিক থেকে লঘু দ্রবণ এবং আদর্শ-গ্যাসের মিল আছে। এ ছাড়া অপর একটি সূত্রেরও তিনি উদ্ভাবন করেন, সূত্রটি তৃতীয় সূত্র নামে পরিচিত।

প্রথম সূত্র : নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ তার মোলার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক। গাণিতিকভাবে,

$$\pi \propto c, \text{ যখন } T \text{ ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (37)$$

বা $\pi/c =$ ধ্রুবক, যখন T ধ্রুবক। ... (38)

$\pi =$ অস্‌মোটিক চাপ, $c =$ মোলার গাঢ়ত্ব, $T =$ পরম উষ্ণতা।

যেহেতু মোলার গাঢ়ত্ব c দ্রবণের আয়তনের ব্যস্তানুপাতিক, অতএব

$\pi V =$ ধ্রুবক, যখন T ধ্রুবক। ... (39)

এই সূত্র আদর্শ-গ্যাসের বয়েল সূত্রের অনুরূপ, কেবলমাত্র এক্ষেত্রে গ্যাসের চাপের পরিবর্তে দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ এবং গ্যাসের আয়তনের পরিবর্তে দ্রবণের আয়তন ব্যবহৃত হয়েছে।

দ্বিতীয় সূত্র : নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে কোন দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ তার পরম উষ্ণতার সংগে সমানুপাতিক। গাণিতিকভাবে,

$\pi \propto T$, যখন c অর্থাৎ V ধ্রুবক।

অর্থাৎ $\dfrac{\pi}{T} =$ ধ্রুবক, যখন V ধ্রুবক। .. (40)

এই সূত্র আদর্শ-গ্যাসের চার্লস্-সূত্রের অনুরূপ।

তৃতীয় সূত্র : একই উষ্ণতায় যে কোন দ্রাবকের একই আয়তনে বিভিন্ন দ্রাবের একই গ্রাম আণবিক পরিমাণ দ্রবীভূত করলে উৎপন্ন দ্রবণসমূহের অস্‌মোটিক চাপ একই হবে।

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের সমন্বয় : উষ্ণতা বা গাঢ়ত্বের কোনটিই যখন নির্দিষ্ট নয়, তখন

$$\pi \propto cT$$

অর্থাৎ $\pi = ScT$ ... (41)

তৃতীয় সূত্রানুসারে S-এর মান একই হবে এবং একে দ্রবণ ধ্রুবক বলা যেতে পারে।

1% সুক্রোজ দ্রবণের ($c=10/342$) $288°K$ উষ্ণতায় অস্‌মোটিক চাপ $\pi=535/760$ অ্যাটমসফিয়ার হওয়ায়,

$$S=\frac{\pi}{cT}=\frac{535\times342}{10\times288\times760}=0\cdot083 \text{ লি. অ্যা. ডিগ্রী}^{-1}\text{ গ্রাম অণু}^{-1}\text{।}$$

অন্যান্য ফলসমূহ ব্যবহার করে S-এর যে মান পাওয়া যায় উপরোক্ত মান ও সেইসব মানের গড় দাঁড়ায় 0·082 লি. অ্যা. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$। এই মান গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক R-এর মানের সমান হওয়ায় S-এর পরিবর্তে R লেখা যায়। সুতরাং

$$\pi=cRT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (42)$$

V লিটার দ্রবণে দ্রাবের পরিমাণ n গ্রাম অণু হলে, $c=n/V$। সেক্ষেত্রে

$$\pi V=nRT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (43)$$

লক্ষণীয় যে (43) নং সমীকরণটি আদর্শ-গ্যাস সমীকরণ $PV=nRT$-এর অনুরূপ।

উপরোক্ত আলোচনা থেকে এ-কথা স্পষ্টই বোঝা যায় যে দ্রবণে দ্রাব অণুসমূহ আদর্শ-গ্যাসের অণুসমূহের ন্যায় আচরণ করে। যেহেতু এই সূত্রসমূহ কেবলমাত্র লঘু দ্রবণসমূহের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য, সেইজন্য উপরের বক্তব্য কেবলমাত্র লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে।

অস্‌মোটিক চাপের সূত্রসমূহ কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে। রাউল্‌টের সূত্রের সাহায্যে অস্‌মোটিক চাপের সূত্রসমূহ নিরূপণ করা যায়। সেই কারণে এই সূত্রগুলির প্রযোজ্যতা রাউল্‌টের সূত্রের প্রযোজ্যতার অনুরূপ হবে।

দ্রাবের আণবিক ওজন নির্ণয়ঃ V লিটার দ্রবণে m আণবিক ওজন-বিশিষ্ট দ্রাবের g গ্রাম দ্রবীভূত হবার ফলে $T°K$ উষ্ণতায় দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ π হলে, (43) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$\pi V=\frac{g}{M}RT$$

বা $$m=\frac{gRT}{\pi V} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (44)$$

g, T, π এবং V-এর প্রত্যেকেই পরিমাপযোগ্য রাশি হওয়ায় এবং R-এর মান জানা থাকায় এই সমীকরণের সাহায্যে কোন দ্রাবের আণবিক ওজন নির্ণয় করা যায়।

আইসোটোনিক দ্রবণ (Isotonic solutions)ঃ দুটি দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ যদি একই হয়, তাহলে দ্রবণ দুটিকে পরস্পর আইসোটোনিক দ্রবণ বলা হয়।

আপ্রবেশ্য ঝিল্লীর কার্যপ্রণালীঃ আপ্রবেশ্য ঝিল্লীর ভিতর দিয়ে কেন কেবলমাত্র দ্রাবক অণুসমূহই চলাচল করতে পারে এবং কেনই বা দ্রাব অণুসমূহ চলাচল করতে পারে না, সে সম্পর্কে বিভিন্ন সময়ে বিভিন্ন ধারণা প্রকাশিত হয়েছে। গোড়ার দিকে মনে করা হত যে ঝিল্লীর ছিদ্রসমূহ ছোট হওয়ায় ক্ষুদ্র দ্রাবক অণু সহজেই একে অতিক্রম করে এবং অপেক্ষাকৃত বৃহৎ দ্রাব অণু তা পারে না। কিন্তু যেসকল দ্রাবের অণুর আয়তন দ্রাবকের অণুর আয়তনের চেয়ে ছোট তাদের ক্ষেত্রেও একই প্রকার আপ্রবেশ্যতা লক্ষ্য করা যায়। ফলে এই ধারণা পরিত্যক্ত হয়।

অন্যান্য ধারণার মধ্যে উল্লেখযোগ্য হল বহির্ধারণ বাদ (adsorption theory)। এই বাদে মনে করা হয় যে ঝিল্লীর পৃষ্ঠদেশ দ্রাবক অণুসমূহকে বৃতভাবে বহির্ধৃত করে এবং এইভাবে ঝিল্লীর উভয়পৃষ্ঠের খুব কাছাকাছি অঞ্চলে কেবলমাত্র দ্রাবক অণু জমা হয়। ফলে ছিদ্রের মধ্য দিয়ে তারাই কেবল চলাচল করে।

আর একটি মতবাদে মনে করা হয় যে দ্রবণের বাষ্পচাপ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হওয়ায় ঝিল্লীর ছিদ্রগুলির মধ্য দিয়ে দ্রাবকের পাতন ঘটে।

ঝিল্লীর আপ্রবেশ্যতার কারণ সম্পর্কে খুব নিশ্চিত করে কিছু বলা যায় না।

তাপগতিক উপায়ে অসমোটিক চাপের সূত্রসমূহ নিরূপণ (Thermodynamic derivation of the laws of osmotic pressure)ঃ ধরা যাক, প্রভূত পরিমাণ দ্রবণকে প্রভূত পরিমাণ দ্রাবক থেকে একটি আপ্রবেশ্য ঝিল্লী দ্বারা পৃথক করা হল। পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা $T°K$। দ্রাবকের বাষ্পচাপ p^0 এবং দ্রবণের বাষ্পচাপ p। সাম্যাবস্থা বজায় রাখার জন্য দ্রাবক ও দ্রবণের দিকে ঝিল্লীর উপর যথাক্রমে P_0 এবং P চাপ প্রয়োগ করা হল। তাহলে সংজ্ঞানুসারে $P-P_0$ হবে দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ π। দ্রাবকের আণবিক আয়তন $\overline{V}$। দ্রবণের উপরের চাপ সামান্য কমিয়ে প্রতিবর্তী ভাবে এবং সমতাপীয় অবস্থায় Δn গ্রাম অণু দ্রাবককে

দ্রবণে প্রবিষ্ট করানো হল। এর ফলে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে নিচের মত,

$$dG = VdP = \Delta n\bar{V}dP$$

বা
$$\Delta G = \int_{P}^{P_0} \Delta n\bar{V}dP$$

$$= \Delta n\bar{V}(P_0 - P)$$

$$= -\Delta n\pi\bar{V} \quad \cdots \quad \cdots \quad (45)$$

একই পরিবর্তন অন্যভাবেও ঘটানো যায়। মনে করা যাক দ্রাবক থেকে Δn গ্রাম অণুকে সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে p^0 চাপে বাষ্পে পরিণত করা হল। যেহেতু $dG = VdP - SdT$ এবং P ও T উভয়েই ধ্রুবক, অতএব এর জন্য গিব্‌স্‌-বিভবের কোন পরিবর্তন ঘটবে না। এই বাষ্পকে এবার p^0 চাপ থেকে p চাপ পর্যন্ত সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে প্রসারিত করা হল। এই স্তরে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন ($\Delta G'$) হবে নিচের মত,

$$\Delta G' = \Delta nRTln \frac{p}{p_0} \quad \cdots \quad (46)$$

p চাপে এই বাষ্পকে সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে ঘনীভূত করে দ্রবণে যোগ করা হল। এই স্তরে G-এর কোন পরিবর্তন ঘটবে না। সুতরাং Δn গ্রাম অণু দ্রাবককে সমতাপীয় ও প্রতিবর্তী ভাবে দ্রবণে স্থানান্তরিত করার জন্য গিব্‌স্‌-বিভবের মোট পরিবর্তন (ΔG) হবে $\Delta G'$-এর সমান।

অস্‌মোসিস দ্বারা বা বাষ্পীভবন দ্বারা একই পরিবর্তন সংঘটিত হওয়ায়, (45) ও (46) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$RTln \frac{p^0}{p} = \pi\bar{V} \quad \cdots \quad \cdots \quad (47)$$

বা
$$ln \frac{p^0}{p} = \frac{\pi\bar{V}}{RT} \quad \cdots \quad \cdots \quad (48)$$

লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে, রাউল্টের সূত্র অনুসারে $p = x_1p^0$, x_1 = দ্রাবকের আণবিক ভগ্নাংশ। সুতরাং

$$-lnx_1 = -ln(1 - x_2) = \frac{\pi\bar{V}}{RT} \quad \cdots \quad (49)$$

x_2 = দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ। লঘু দ্রবণে x_2 খুবই ছোট হওয়ায়

$$ln(1-x_2) \approx -x_2 \quad \cdots \quad \cdots \quad (50)$$

সুতরাং $$x_2 = \frac{\pi\overline{V}}{RT} \quad \cdots \quad \cdots \quad (51)$$

দ্রাবক ও দ্রাবের গ্রাম অণুসংখ্যা যথাক্রমে n_1 ও n_2 হলে,

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{n_2}{n_1} \text{ (লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে)} \quad \cdots \quad (52)$$

সুতরাং $$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\pi\overline{V}}{RT}$$

বা $$\pi = \frac{n_2 RT}{n_1\overline{V}}$$

$$= \frac{n_2}{V} RT$$

$$= cRT \quad \cdots \quad \cdots \quad (53)$$

কারণ $n_1\overline{V} = V$ = দ্রাবকের বা দ্রবণের মোট আয়তন এবং n_2/V দ্রবণের মোলার গাঢ়ত্ব c-এর সমান।

(53) নং সমীকরণই হল ভাণ্ট হফের অসমোটিক চাপের সূত্রাবলীর সমন্বিত রূপ।

অসমোটিক চাপের সংগে অন্যান্য সংখ্যাগত ধর্মের সম্পর্ক (Relation between osmotic pressure and other colligative properties): (51) নং সমীকরণ থেকে, x_2-এর পরিবর্তে $(p^\circ - p)/p^\circ$ ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\frac{p^\circ - p}{p_0} = \frac{\pi\overline{V}}{RT} \quad \cdots \quad \cdots \quad (54)$$

দ্রাবকের বা দ্রবণের ঘনত্ব ρ হলে এবং দ্রাবকের আণবিক ওজন M হলে, $\overline{V} = M/\rho$, কারণ দ্রবণ লঘু হওয়ায় দ্রবণ ও দ্রাবকের আণবিক আয়তন একই হবে। সেক্ষেত্রে,

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{\pi M}{\rho RT} \quad \cdots \quad \cdots \quad (55)$$

(55) নং সমীকরণ কোন দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ ও তার আপেক্ষিক বাষ্পচাপ হ্রাসের মধ্যে সম্পর্ক নির্দেশক।

(17) ও (31) নং সমীকরণের সাধারণ রূপ হল,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2 x_2}{L} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (56)$$

ΔT এবং L-এর সংগে যথাযথ অন্তপ্রত্যয় যোগ করে স্ফুটনাংক উন্নয়নের বা হিমাংক হ্রাসের জন্য এই সমীকরণ নির্ণীত হয়েছে কিনা তা বোঝা যাবে। প্রথম ক্ষেত্রে T_o হবে দ্রাবকের স্ফুটনাংক এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে T_o হবে দ্রাবকের হিমাংক।

(51) ও (56) নং সমীকরণকে একত্রিত করে পাওয়া যায়,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{L} \cdot \frac{\pi \overline{V}}{RT}$$

$$= \frac{T_o^2}{l} \cdot \frac{\pi}{\rho T} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (57$$

কারণ $\overline{V} = M/\rho$ এবং $L = Ml$। (57) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta T = \frac{RT_o^2}{1000\, l} \cdot \frac{1000\pi}{\rho RT}$$

$$= K \cdot \frac{1000\pi}{\rho RT}$$ [K = মোল্যাল উন্নয়ন বা অবনমন ধ্রুবক]

বা $$\pi = \frac{\rho RT}{1000K} \cdot \Delta T \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (58)$$

(58) নং সমীকরণ দ্রবণের অসমোটিক চাপ ও তার স্ফুটনাংক উন্নয়ন বা হিমাংক অবনমনের মধ্যে সম্পর্ক নির্দেশক।

উদাহরণ ঃ দৈহিক উষ্ণতায় ($37°C$) স্বাভাবিক রক্তের অস্‌মোটিক চাপ 7·5 অ্যাটমসফিয়ার। এই রক্তের হিমাংক হিসাব কর। $37°C$ উষ্ণতায় জলের ঘনত্ব 0·998 গ্রাম প্রতি মিলিলিটার এবং বরফের গলনের লীন তাপ 79·8 ক্যালরি প্রতি গ্রাম॥ (কলিকাতা, 1964—অনূদিত)

জলের হিমাংক $= 0°C = 273°K$; পরীক্ষাকালীন উষ্ণতা $T = 37°C = 310°K$; $\rho = 0·998$ গ্রাম/মি. লি. ; $l = 79·8$ ক্যালরি $= 79·8 \times$

$4 \cdot 2 \times 10^7$ আর্গ ; $\pi = 7 \cdot 5$ অ্যাটমসফিয়ার $= 7 \cdot 5 \times 76 \times 13 \cdot 6 \times 981$ ডাইন/সে. মি.^{2}।

$$\Delta T = \frac{T_0^2}{l} \cdot \frac{\pi}{\rho T} = \frac{273^2 \times 7 \cdot 5 \times 76 \times 13 \cdot 6 \times 981}{79 \cdot 8 \times 4 \cdot 2 \times 10^7 \times 0 \cdot 998 \times 310}$$

$$= 0 \cdot 5468 = 0 \cdot 55^\circ \text{।}$$

সুতরাং রক্তের হিমাংক $= 0^\circ - 0 \cdot 55^\circ = -0 \cdot 55^\circ C$।

দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ (Abnormal behaviour of solution) : অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে পরীক্ষামূলক অস্‌মোটিক চাপ, বাষ্পচাপ হ্রাস, স্ফুটনাংক উন্নয়ন বা হিমাংক অবনমনের মান তত্ত্বীয় সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত মানের অনুরূপ হলেও, অপেক্ষাকৃত গাঢ় দ্রবণে যথেষ্ট বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। এই বিচ্যুতি দ্রবণের অনাদর্শ প্রকৃতির জন্য ঘটে থাকে। তাছাড়া কতকগুলি ক্ষেত্রে পরীক্ষামূলক মান তত্ত্বীয় মানের চেয়ে বহুলাংশে কম বা বেশি হয়। এইসব ক্ষেত্রে বিচ্যুতির কারণ দ্রাব অণুসমূহের পারস্পরিক সংযুক্তির (molecular association) ফলে বৃহৎ অণুগঠন বা তাদের বিয়োজনের ফলে আয়ন উৎপাদন।

দ্রবণের অনাদর্শ প্রকৃতি : লঘু দ্রবণসমূহের ধর্মগুলির ক্ষেত্রে যেসকল সূত্র পাওয়া যায়, তার সবগুলিই রাউলটের সূত্র অনুসরণ করে নির্ণীত। রাউলটের সূত্র কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। যেসব দ্রবণ রাউলটের সূত্র মেনে চলে তাদের আদর্শ দ্রবণ বলা হয়। আপেক্ষাকৃত গাঢ় দ্রবণ রাউলটের সূত্র মেনে চলে না, এই কারণে এইপ্রকার দ্রবণ অনাদর্শ প্রকৃতির। দ্রবণের বাষ্পচাপ তত্ত্বীয় মানের চেয়ে বেশি হলে ধনাত্মক বিচ্যুতি এবং তত্ত্বীয় মানের চেয়ে কম হলে ঋণাত্মক বিচ্যুতি ঘটে। সাধারণভাবে বলা যায় যে দ্রাব ও দ্রাবকের অণুসমূহ পরস্পরের আন্তরাণবিক আকর্ষণ বলকে প্রভাবিত করার ফলে অথবা পরস্পরের মধ্যে জটিল যৌগ গঠন করার ফলে অনাদর্শ প্রকৃতির উদ্ভব ঘটে। স্বভাবতই গাঢ় দ্রবণে অণুগুলি পরস্পরের অধিকতর সমীপবর্তী হওয়ায় এরূপ হবার সম্ভাবনা বৃদ্ধি পায়।

আণবিক সংযুক্তি (Molecular association) : দ্রাব অণুসমূহের পারস্পরিক সংযুক্তির ফলে দ্রবণে দ্রাবের অণুসংখ্যা হ্রাস পায়। সংযুক্তি

প্রধানত ঘটে অ-হাইড্রক্সিলীয় মাধ্যমে। অ্যাসেটিক অ্যাসিড, বেনজোয়েক অ্যাসিড প্রভৃতি বেনজিন দ্রবণে প্রায় সম্পূর্ণত ডাইমার (দুটি সরল অণুর সংযোগে উৎপন্ন অণু) হিসেবে অবস্থান করে, যদিও জলীয় দ্রবণে এগুলি সরল অণু হিসেবেই থাকে। হাইড্রক্সিলীয় দ্রাবকসমূহের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক অপেক্ষাকৃত বেশি হওয়ায় এরূপ মনে করা হয় যে দ্রাবকের উচ্চ ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক সংযুক্ত অণুসমূহের বিয়োজন ঘটাতে সহায়তা করে।

ধরা যাক একটি সংযুক্ত অণুতে n-সংখ্যক সরল অণু আছে। সংযোজন অংক (degree of association) α হলে সাম্যাবস্থায় পাওয়া যাবে,

$$nA \rightleftharpoons A_n$$

গ্রাম অণু সংখ্যা $\quad 1-\alpha \quad \alpha/n$

সরল অণু A-এর আণবিক ওজন M_0 এবং পরীক্ষামূলক আণবিক ওজন M হলে,

$$(1-\alpha+\alpha/n)M=(1-\alpha)M_0+nM_0\alpha/n$$
$$=M_0$$

বা $$1-\frac{(n-1)\alpha}{n}=\frac{M_0}{M}$$

বা $$\alpha=\frac{n(M-M_0)}{M(n-1)} \qquad (59)$$

(59) নং সমীকরণ থেকে সংযোজন অংক α নির্ণয় করা যায়।

তালিকা 6·3. বেনজিনে দ্রবীভূত অ্যাসেটিক অ্যাসিডের আপাত আণবিক ওজন

1000 গ্রাম বেনজিনে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের পরিমাণ (গ্রাম)	ΔT_f	M
0·201	0·0156°	65·8
0·895	0·0539	84·6
5·802	0·253	117·0
30·57	1·254	124·5
97·56	3·644	133·3
148·86	5·202	145·6

(6·3) নং তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে যে গাঢ়ত্ববৃদ্ধির সংগে সংগে M বৃদ্ধি পায়। সংখ্যাগত ধর্ম ছাড়া অন্য পরিমাপের দ্বারা বোঝা যায় যে অ্যাসেটিক অ্যাসিড বেনজিনে ডাইমার হিসেবে থাকে, অর্থাৎ M-এর সর্বোচ্চ মান 120 হওয়া উচিত। তালিকাদৃষ্টে মনে হয় যে এক্ষেত্রে আণবিক সংযোজন ছাড়া দ্রবণের অনাদর্শ প্রকৃতিরও কিছু অবদান আছে।

আণবিক বিয়োজন (Molecular dissociation): তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থসমূহের লঘু দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ তাত্ত্বিক অস্‌মোটিক চাপের চেয়ে অনেক বেশি হয়। 1885 সালে ভাণ্ট হফ প্রথম এই ঘটনা লক্ষ্য করেন। তিনি এই ধরনের দ্রবণের জন্য $\pi = cRT$ সমীকরণের যে সংশোধন প্রস্তাব করেন তা হল $\pi = icRT$। i-কে বলা হয় **ভাণ্ট হফের সংশোধনী** (Vant Hoff's factor)। তাত্ত্বিক অস্‌মোটিক চাপকে π_t এবং পরীক্ষা-মূলকভাবে নির্ণীত অস্‌মোটিক চাপকে π_0 দ্বারা নির্দেশ করলে,

$$\pi_t = cRT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (60)$$

$$\text{এবং} \quad \pi_0 = icRT \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (61)$$

$$\text{অর্থাৎ} \quad i = \pi_0/\pi_t \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (62)$$

সুতরাং ভাণ্ট হফ সংশোধনী i প্রকৃতপক্ষে অস্‌মোটিক চাপের পরীক্ষায় নির্ণীত মান ও তাত্ত্বিক মানের অনুপাত মাত্র। অন্যান্য সংখ্যাগত ধর্মের ক্ষেত্রেও একই প্রকার বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। সুতরাং লেখা যায়,

$$i = \frac{\pi_0}{\pi_t} = \frac{(\Delta T_b)_0}{(\Delta T_b)_t} = \frac{(\Delta T_f)_0}{(\Delta T_f)_t} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (63)$$

আরহেনিয়াসের তড়িৎবিয়োজন বাদের ভিত্তিতে সহজেই এই অস্বাভাবিকতা ব্যাখ্যা করা যায়। তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজনের ফলে দ্রবণে দ্রাবের একক সংখ্যা বৃদ্ধি পায়। ফলে দ্রবণের অসমোটিক চাপ বা অপরাপর ধর্ম বৃদ্ধি পায়। লবণসমূহ তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য হওয়ায় তাদের ক্ষেত্রে বিয়োজনের মাত্রা খুবই বেশি হয়। এই ব্যাখ্যা অনুসারে দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ বা অন্যান্য ধর্মের পরিমাপ থেকে তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন অংক α নির্ণয় করা যায়।

ধরা যাক একটি অণুর বিয়োজনের ফলে n সংখ্যক আয়ন গঠিত হয়। দ্রবণে সাম্যাবস্থায় একক সংখ্যা হবে $1-\alpha+n\alpha$ বা $1+(n-1)\alpha$।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে দ্রবণে দ্রাবের একক 1-এর পরিবর্তে $1+(n-1)\alpha$ হল। অতএব $\pi V = nRT$ সমীকরণ অনুসারে

$$\pi_t V = RT$$

এবং $$\pi_o V = [1+(n-1)\alpha]\, RT$$

অর্থাৎ $$\frac{\pi_o}{\pi_t} = 1+(n-1)\alpha \qquad \cdots \qquad (64)$$

(62) ও (64) সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$1+(n-1)\alpha = i$$

বা $$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (65)$$

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. $20°C$ উষ্ণতায় ইথারের বাষ্পচাপ 442 মি. মি. এবং 50 গ্রাম ইথারে 6·1 গ্রাম বেনজোয়েক অ্যাসিডের দ্রবণের বাষ্পচাপ 410 মি. মি.। ইথারের আণবিক ওজন 74 ধরে বেনজোয়েক অ্যাসিডের আণবিক ওজন নির্ণয় কর। [168·2]

2. $20°C$ উষ্ণতায় ইথারের বাষ্পচাপ 442 মি. মি.। 50 গ্রাম ইথারে একটি জৈব পদার্থের 6·5 গ্রাম দ্রবীভূত হলে যে দ্রবণ উৎপন্ন হয় তার বাষ্পচাপ 410 মি. মি.। জৈব পদার্থটির আণবিক ওজন নির্ণয় কর। [123·2]

3. $24°C$ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ 22·4 মি. মি. এবং 90 গ্রাম জলে 6 গ্রাম একটি দ্রাবের দ্রবণের বাষ্পচাপ 21·96 মি. মি.। দ্রাবটির আণবিক ওজন নির্ণয় কর। [59·88]

4. 50 গ্রাম জলে একটি অনুদ্বায়ী দ্রাবের তিন গ্রাম দ্রবীভূত হবার ফলে যে দ্রবণ তৈরী হয়, $25°C$ উষ্ণতায় তার বাষ্পচাপ 23·33 মি. মি.। $25°C$ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ 23·76 মি. মি.। দ্রাবটির আণবিক ওজন হিসাব কর। [58·6]

5. ক্লোরোফর্মের স্বাভাবিক স্ফুটনাংক $61·20°C$ এবং এর বাষ্পীভবন তাপ 59·0 ক্যা./গ্রাম। একটি জৈব পদার্থের 0·500 গ্রাম 50·00 গ্রাম ক্লোরোফর্মে দ্রবীভূত হলে দ্রবণের স্ফুটনাংক হয় $61·42°C$। দ্রাবের আণবিক ওজন নির্ণয় কর। [172·1]

6. জলের ক্রাইওস্কোপীয় ধ্রুবক 1·86। 100 গ্রাম জলে 1·71 গ্রাম সুক্রোজের ($C_{12}H_{22}O_{11}$) দ্রবণের হিমাংক নির্ণয় কর। [$-0·093°C$]

7. 4·12 গ্রাম ন্যাফ্‌থালিন ($C_{10}H_8$) 10 গ্রাম ক্যামফরে দ্রবীভূত হলে হিমাংকের অবনমন হয় 13°C। অপর একটি জৈব পদার্থের 1 গ্রাম 8·55 গ্রাম ক্যামফরে দ্রবীভূত হলে হিমাংকের অবনমন ঘটে 9·5°C। দ্বিতীয় দ্রাবটির আণবিক ওজন হিসাব কর। [49·72]

8. 18°C উষ্ণতায় বেনজিনে ফসফরাসের সম্পৃক্ত দ্রবণের 3·747 গ্রাম 15·401 গ্রাম বেনজিনে যোগ করা হল এবং উৎপন্ন মিশ্রণের হিমাংক হল 5·155°। বিশুদ্ধ বেনজিনের হিমাংক 5·40°C। বেনজিন দ্রবণে ফসফরাস P_4 হিসাবে থাকে। বেনজিনের আণবিক অবনমন প্রতি 1000 গ্রামে 5·00 ধরে নিয়ে 18°C উষ্ণতায় বেনজিনে ফসফরাসের শতকরা দ্রাব্যতা হিসাব কর। [3·188]

9. ব্রোমোফর্ম যে উষ্ণতায় কঠিনে পরিণত হয়, 1000 গ্রাম ব্রোমোফর্মে 25·8 গ্রাম ফিনলের একটি দ্রবণ তার চেয়ে 2·37°C কম উষ্ণতায় কঠিনে পরিণত হয়। ব্রোমোফর্মের ক্রাইওস্কোপীয় ধ্রুবক 14·4 এবং এর হিমাংক 7·8°C হলে ঐ গাঢ়ত্বে ফিনলের আপাত আণবিক ওজন কত হবে? [156·4]

10. অ্যাসেটিক অ্যাসিডের গলনাংক 16·6°C এবং এর গলন তাপ 44·7 ক্যা./গ্রাম। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের মোল্যাল হিমাংক অবনমন ধ্রুবকের (K_f) মান নির্ণয় কর। [3·753°]

11. অ্যাসেটিক অ্যাসিডের হিমাংক 16·6°C। 58 আণবিক ওজন-বিশিষ্ট একটি দ্রাবের 0·123 গ্রাম 25 গ্রাম অ্যাসেটিক অ্যাসিডে দ্রবীভূত হলে উৎপন্ন দ্রবণের হিমাংক হয় 16·26°C। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের মোল্যাল অবনমন ধ্রুবক নির্ণয় কর এবং হিমাংক ও গলন তাপ (43 ক্যা./গ্রা.) থেকে প্রাপ্ত মানের সংগে এর তুলনা কর। [4·0 ; 3·9]

12. 30°C উষ্ণতায় ইক্ষুশর্করার একটি দ্রবণের অস্‌মোটিক চাপ হল 58·4 অ্যাটমসফিয়ার। ঐ উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ ও ঘনত্ব যথাক্রমে 31·82 মি. মি. এবং 0·995 গ্রা./ঘ. সে.। দ্রবণটির বাষ্পচাপ এবং মোল্যাল গাঢ়ত্ব নির্ণয় কর। দ্রবণটিকে আদর্শ ধর।

[29·75 মি. মি. ; 2·52 মোল্যাল]

13. *ইউরিয়ার একটি জলীয় দ্রবণের জন্য হিমাংক হ্রাস পাওয়া যায় $0·52°C$; ঐ একই দ্রবণের অসমোটিক চাপ $37°C$-এ কত হবে ? মোলারিটি ও মোল্যালিটি একই ধর। জলের ক্রাইওস্কোপীয় ধ্রুবক 1·86 এবং ইউরিয়ার আণবিক ওজন 60।* [7·108 অ্যাটমসফিয়ার]

14. ভাণ্ট হফের সমীকরণ অনুসরণ করে $20°C$ উষ্ণতায় $0·825M$ সুক্রোজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ হিসাব কর এবং এই মানের সংগে পরীক্ষালব্ধ মান 26·64 অ্যাটমসফিয়ারের তুলনা কর। দুইয়ের মধ্যে যে পার্থক্য তা ব্যাখ্যা করা যায় কি ভাবে ? [19·83 অ্যাটমস. ; পার্থক্য উচ্চ গাঢ়ত্বহেতু]

15. 286 আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি যৌগের 8·96 গ্রাম 100 মি. লি. জলে দ্রবীভূত হলে $25°C$ উষ্ণতায় উৎপন্ন দ্রবণের অসমোটিক চাপ কত হবে ? $R=82·06$ মি. লি. অ্যাটমস. ডিগ্রী$^{-1}$ গ্রাম অণু$^{-1}$।

[7·66 অ্যাটমসফিয়ার]

16. 100 মি. লি. জলে তড়িৎবিশ্লেষ্য নয় এমন একটি পদার্থ A-এর 1·73 গ্রাম দ্রবীভূত হলে উৎপন্ন দ্রবণ 100 মি. লি. জলে 3·42 গ্রাম সুক্রোজের দ্রবণের সংগে আইসোটোনিক হয়। A-এর আণবিক ওজন হিসাব কর। [173]

17. 100 গ্রাম জলে 6·69 গ্রাম ক্যালসিয়াম নাইট্রেট দ্রবীভূত হলে $100°C$ উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ হয় 746·9 মি. মি. পারদ। ঐ দ্রবণে লবণটির বিয়োজন অংক কত ? ক্যালসিয়াম নাইট্রেটের আণবিক ওজন 164। [0·6715]

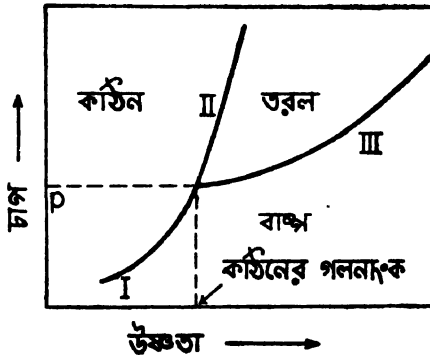
18. সাগরজলের হিমাংক $-2·3°C$। $20°C$ উষ্ণতায় এই জলের অসমোটিক চাপ হিসাব কর। বিশুদ্ধ জলের ঘনত্ব এক এবং বরফের গলন তাপ 79·8 ক্যালরি/গ্রাম ধর। [29·8 অ্যাটমসফিয়ার]

19. 25·4 গ্রাম অ্যাসেটোনে 0·362 গ্রাম একটি অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণের স্ফুটনাংক উন্নয়নের পরিমাণ $0·388°C$। অ্যাসেটোনের স্ফুটনাংক $56·1°C$ এবং এর বাষ্পীভবন তাপ 124·5 ক্যা./গ্রা.। দ্রাবটির আণবিক ওজন হিসাব কর। [63·5]

সপ্তম অধ্যায়

দশা সাম্য (Phase Equilibria)

ভূমিকা : তাপগতিবিদ্যা (চতুর্থ) অধ্যায়ে দশানিয়ম সম্পর্কে বলা হয়েছে। $F=C-P+2$ সমীকরণ নির্ণয়ের সময় এ-কথা ধরে নেওয়া হয়েছে যে সাম্যাবস্থায় মণ্ডলের বিভিন্ন দশায় উপস্থিত পদার্থসমূহের মধ্যে কোন পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটে না। যদি এরূপ কোন পারস্পরিক বিক্রিয়া ঘটে তাহলেও $F=C-P+2$ সমীকরণ ব্যবহার করা যাবে, সেক্ষেত্রে সংঘটকসংখ্যা C-এর মান অবশ্য যত্নসহকারে নিরূপণ করতে হবে। মণ্ডলে উপস্থিত রাসায়নিক পদার্থসমূহের মধ্যে সর্বনিম্ন কতগুলির গাঢ়ত্ব জানা প্রয়োজন তা স্থির করে নিতে হবে। সংঘটকসংখ্যার সংজ্ঞায়নের সময়ে আমরা এ-কথা বলেছি (চতুর্থ অধ্যায় দ্রষ্টব্য)।

দশানিয়মের সাহায্যে সাম্যাবস্থায় মণ্ডলের বিভিন্ন দশার বিভিন্ন পরিবর্তন লক্ষ্য করা হয়। এই নিয়ম থেকে সাধারণত স্বাতন্ত্র্যমান, F, নির্ণয় করা হয়।

চিত্র 7·1. দশাচিত্র (চাপ-উষ্ণতা)

মণ্ডলের পরিবর্তনীয় উপাদানসমূহের যতগুলিকে নির্দিষ্ট রাখলে মণ্ডলটি অপরিবর্তনীয় হবে, উপাদানসমূহের সেই সংখ্যাই হবে মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান। স্বাতন্ত্র্যমান জানা থাকলে মণ্ডলের বিভিন্ন দশার মধ্যে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হবার শর্ত জানা যায়। যেমন, জল মণ্ডলের তিনটি দশা কঠিন বরফ, তরল জল ও গ্যাসীয় জলীয় বাষ্পের সাম্যাবস্থায় স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য হয়, কারণ এক্ষেত্রে $C=1$,

$P=3$। এর দ্বারা বোঝা যায় যে জলের তিনটি অবস্থার সহাবস্থান সাম্য নির্দিষ্ট চাপ ও নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রতিষ্ঠিত হবে।

বিভিন্ন দশার সহাবস্থান নিরীক্ষণের জন্য লেখ অঙ্কন করা হয়। এই লেখসমূহকে বলা হয় **দশা চিত্র** (phase diagram)। দুটি পরিবর্তনীয় উপাদানের ক্ষেত্রে সমকৌণিক অক্ষসমূহ (rectangular co-ordinates) ব্যবহার করা হয়। তিনটি পরিবর্তনীয় উপাদানের ক্ষেত্রে কঠিন চিত্রের (solid diagram), অর্থাৎ ত্রিমাত্রিক চিত্রের প্রয়োজন ঘটে। সাধারণত চাপ-উষ্ণতা অথবা উষ্ণতা-গাঢ়ত্ব লেখ অঙ্কন করা হয়।

দুটি দশার সহাবস্থান সাম্য নির্ণায়ক সমীকরণ হল ক্ল্যাপেরন সমীকরণ। এই সমীকরণের সাহায্যে উষ্ণতার সংগে চাপের পরিবর্তনের হার অর্থাৎ চাপ-উষ্ণতা লেখের নতি হিসাব করা যায়। সমীকরণটি হল,

$$\frac{dP}{dT}=\frac{L}{T(V_2-V_1)}=\frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (1)$$

কারণ $L/T=\Delta S$ এবং $V_2-V_1=\Delta V$ (চতুর্থ অধ্যায়ে ক্ল্যাপেরন সমীকরণ দ্রষ্টব্য)।

(i) **কঠিন-বাষ্প সাম্য :** এই সাম্যের ক্ষেত্রে L হল আণবিক ঊর্ধ্বপাতন তাপ। জলের ক্ষেত্রে $L=11160$ ক্যালরি/গ্রাম অণু ; $\Delta V=30114$ ঘ. সে.। উষ্ণতা $0°C$ বা তার কম হবে, ধরা যাক $-10°C$ $(263°K)$। তাহলে,

$$\frac{dP}{dT}=\frac{11160}{263\times30114}=1{\cdot}655\times10^{-3} \text{ ক্যা. ঘ. সে.}^{-1} \text{ ডি.}^{-1}$$

$$=0{\cdot}068 \text{ অ্যা./ডিগ্রী।}$$

যদিও বিভিন্ন উষ্ণতায় dP/dT-এর মান বিভিন্ন হবে, তবু উপরোক্ত মান জলের কঠিন-বাষ্প সাম্য লেখের মোটামুটি নতি।

(ii) **কঠিন-তরল সাম্য :** কঠিন ও তরলের আণবিক আয়তনের পার্থক্য খুব কম হওয়ায় dP/dT-এর মান খুবই বেশি হবে। P-T চিত্রের এই অংশের ঊর্ধ্বগামিতা হবে সর্বাপেক্ষা বেশি। জল ব্যতীত অপর সব মণ্ডলের ক্ষেত্রেই এইরূপ সাম্যের ক্ষেত্রে dP/dT-এর মান ধনাত্মক হয়। তরল জলের আণবিক আয়তন কঠিন বরফের আণবিক আয়তন অপেক্ষা কম হওয়ায় জলের ক্ষেত্রে dP/dT-এর মান ঋণাত্মক হবে।

(iii) **তরল-বাষ্প সাম্য :** (i)-এ বর্ণিত মত dP/dT-মান নির্ণয় করে দেখা যায় যে জলের ক্ষেত্রে এর মোটামুটি মান 0·04 অ্যা./ডিগ্রী। এ-থেকে দেখা যাচ্ছে যে জলের ক্ষেত্রে কঠিন-বাষ্প সাম্যাবস্থান লেখ তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থান লেখ অপেক্ষা অধিক উর্ধ্বগামী হবে।

(7·1) নং চিত্রে উপরে বর্ণিত তিনটি সাম্যের P-T চিত্র দেওয়া হল। I, II ও III নং লেখ যথাক্রমে কঠিন-বাষ্প, কঠিন-তরল ও তরল-বাষ্প সাম্য নির্দেশক। যে কোন দুটি লেখের মিলনবিন্দুতে তিনটি দশার সহাবস্থান ঘটে। এরূপ বিন্দুকে ত্রৈধ বিন্দু (triple point) বলা হয়।

এক-সংঘটক মণ্ডলসমূহ (One-Component Systems)

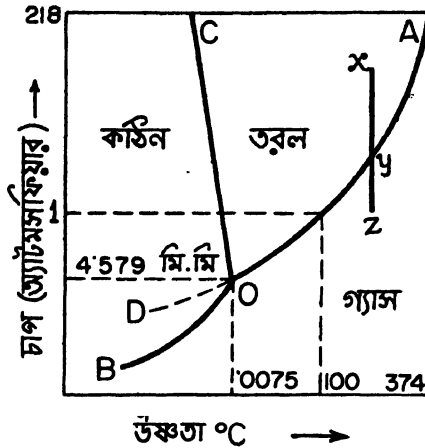
জল মণ্ডল (Water system) : জলের রাসায়নিক সংকেত H_2O। কঠিন, তরল বা বাষ্পদশায় এই সংকেতের কোন পরিবর্তন ঘটে না। অর্থাৎ বিভিন্ন দশায় একটিই মাত্র রাসায়নিক পদার্থ (H_2O) আছে। এই কারণে এটি একটি এক-সংঘটক মণ্ডল।

এই মণ্ডলের বিভিন্ন অবস্থায় বিভিন্ন সাম্য লক্ষ্য করা যায়। দুই দশার সাম্যাবস্থায় $F=1-2+2=1$ হওয়ায়, দুটি দশার সাম্যাবস্থানের ক্ষেত্রে একটিমাত্র উপাদান, যেমন—উষ্ণতা বা চাপ, পরিবর্তনীয় হবে।

তিনটি দশার সহাবস্থানের ক্ষেত্রে $F=1-3+2=0$ হওয়ায় সহজেই বোঝা যায় যে এরূপ অবস্থায় মণ্ডলের কোন উপাদানেরই পরিবর্তন ঘটানো যাবে না। যে কোন একটি উপাদানের পরিবর্তন ঘটালে সাম্যাবস্থা বিনষ্ট হবে।

কিন্তু যদি মণ্ডলটি একদশাবিশিষ্ট হয় তাহলে $F=1-1+2=2$ হবে। সেরূপ অবস্থায় মণ্ডলের দুটি উপাদান পরিবর্তনীয় হবে।

দশানিয়ম প্রয়োগ করে উপরে যে তথ্য পাওয়া গেল তার সত্যতা যাচাই করা যায় জলের দশাচিত্র থেকে। OA তরল জল ও বাষ্পের সহাবস্থান সাম্যনির্দেশক। উষ্ণতার সংগে জলের বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়। এই রেখার বিন্দুগুলি বিভিন্ন উষ্ণতায় তরল-বাষ্প সাম্যের চাপ নির্দেশ করে। স্বভাবতই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এই চাপ নির্দিষ্ট হবে। অর্থাৎ মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান হবে 1। এই রেখার বাইরে উপরের দিকে অবস্থিত কোন বিন্দুর চাপ সাম্যচাপের চেয়ে বেশি হবে। জল সেস্থানে পূর্ণ তরল (x বিন্দু)। এই রেখার বাইরে নিচের দিকে কোন বিন্দুতে চাপ সাম্যচাপের চেয়ে কম হবে। সে স্থানে

জল থাকবে সম্পূর্ণত বাষ্পীয় অবস্থায় (z বিন্দু)। x বা z বিন্দুতে একটি মাত্র দশা আছে। একটি মাত্র দশার দুটি উপাদান নির্দিষ্ট হলে মণ্ডলটি নির্দিষ্ট হবে। সুতরাং মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান হবে 2। x বিন্দু থেকে শুরু করে চাপ ক্রমশ কমাতে থাকলে OA রেখার উপরিস্থিত y বিন্দুতে বাষ্পের

চিত্র 7·2. জলের দশাচিত্র (ক্রমানুসারী নয়)

প্রথম আবির্ভাব ঘটে। আরও চাপ কমালে y বিন্দু অতিক্রান্ত হবার সংগে সংগে তরল দশা অন্তর্হিত হয় এবং মণ্ডলটি সম্পূর্ণত বাষ্পদশা প্রাপ্ত হয়। সুতরাং OA রেখা তরল ও বাষ্পের মধ্যে একটি সীমারেখার কাজ করে। OA রেখা সর্বোচ্চ জলের সন্ধি উষ্ণতা পর্যন্ত যেতে পারে। সেই অবস্থায় A বিন্দুর স্থানাংক হবে $P=218$ অ্যাটমসফিয়ার এবং $T=374°C$।

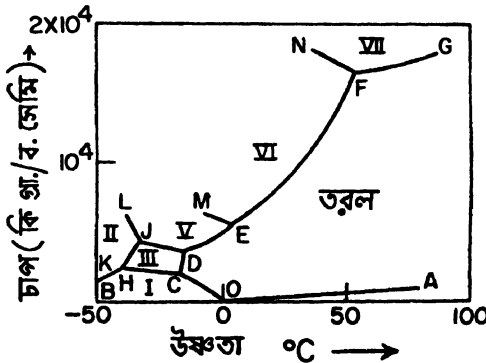
OB রেখা কঠিন-বাষ্প সাম্য নির্দেশক। এই রেখা থেকে বোঝা যায় যে কোন উষ্ণতায় কি পরিমাণ চাপে কঠিন বরফ ও জলীয় বাষ্পের সহাবস্থান ঘটবে। এই রেখার নতি OA রেখার নতি অপেক্ষা বেশি। OB রেখার উপরের অঞ্চলে কঠিন এবং নিচের অঞ্চলে বাষ্প থাকবে। এই দুটি দশার সহাবস্থান ঘটবে কেবলমাত্র OB রেখা বরাবর।

OB ও CA রেখার মিলনবিন্দু O-তে কঠিন-তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থা পাওয়া যাবে, কারণ O বিন্দু OA এবং OB দুটি রেখাতেই উপস্থিত। O বিন্দু হল জলের ত্রৈধবিন্দু। এই বিন্দুটির স্থানাংকসমূহ নির্দিষ্ট,

$P=4.579$ মি. মি. এবং $T=0.0075°C$। O বিন্দু ত্রৈধবিন্দুর চাপে জলের হিমাংক বা বরফের গলনাংক। এই হিমাংক বা গলনাংক চাপের সংগে কিভাবে পরিবর্তিত হয় তা দেখানো হয়েছে OC রেখা দ্বারা। OC রেখার নতি ঋণাত্মক হওয়ার কারণ তরল জলের আপেক্ষিক আয়তন কঠিন বরফের আপেক্ষিক আয়তন অপেক্ষা কম (ΔV ঋণাত্মক)।

4.579 মি. মি.-এর কম চাপে বরফকে সরাসরি জলীয় বাষ্পে রূপান্তরিত করা যায়।

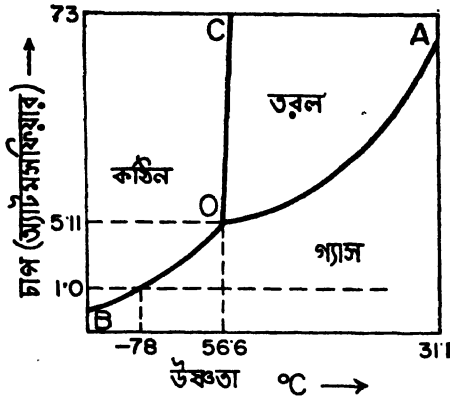
নির্দিষ্ট শর্তপ্রয়োগে জলকে কখনো কখনো শীতল করা যায় ত্রৈধবিন্দুর উষ্ণতার নিচে পর্যন্ত (OD রেখা)। একে বলা হয় অতিশীতলীকরণ (supercooling)। এই অবস্থাটি অবশ্য দুঃস্থিত অবস্থা। OD রেখার অবস্থান OB রেখার উপরে। OB রেখা সুস্থিত কঠিন রূপের বাষ্পচাপ নির্দেশক, আর OD রেখা দুঃস্থিত তরল অবস্থার বাষ্পচাপ নির্দেশক। দেখা যাচ্ছে যে দুঃস্থিত অবস্থায় বাষ্পচাপ একই উষ্ণতায় সুস্থিত অবস্থার বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হয়। একই উষ্ণতায় দুটি অবস্থার প্রকাশ ঘটলে কোন্‌টি সুস্থিত ও কোন্‌টি দুঃস্থিত তা এই নীতি অনুসরণ করে বোঝা যায়।

বরফের বিভিন্ন রূপ (Different forms of ice)**:** চাপের পরিবর্তন ঘটিয়ে জল থেকে পাঁচরকমের বিভিন্ন কেলাস-গঠনবিশিষ্ট

চিত্র 7·3. বরফের দশা সাম্য

বরফ পাওয়া যায়। প্রমাণ অবস্থায় সাধারণ বরফ (I) পাওয়া যায়। উপরোক্ত পাঁচপ্রকার ছাড়াও ষষ্ঠ প্রকারের বরফ পাওয়া যায় অন্যান্যপ্রকার কঠিন বরফের চাপ ও উষ্ণতার সঠিক পরিবর্তন ঘটিয়ে। ট্যাম্যান ও

ব্রিজম্যান (G. Tammann, 1900; P. W. Bridgman, 1912) বরফ নিয়ে যেসব পরীক্ষা-নিরীক্ষা চালান তার থেকে প্রাপ্ত উপাত্তসমূহ অবলম্বনে অঙ্কিত দশাচিত্র (7·3) নং চিত্রের অনুরূপ হবে। চতুর্থ প্রকারের বরফের অস্তিত্ব সম্পর্কে সন্দেহ থাকায় চিত্রে সেটি দেখান হল না। O হল সাধারণ ত্রৈধবিন্দু। OA তরল জলের *P-T* চিত্র। OC জলের কঠিন-তরল সাম্যের *P-T* লেখ। বিভিন্ন প্রকারের বরফ কোন্ কোন্ অঞ্চলে সুস্থিত তা I, II, III, V, VI, VII প্রভৃতি সংখ্যা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়েছে। কেবলমাত্র II ভিন্ন বাকী সবগুলির ক্ষেত্রে বরফ ও জলের সহাবস্থান লক্ষ্য করা যায়, অর্থাৎ সঠিক উষ্ণতা ও চাপে জল থেকে নির্দিষ্ট প্রকারের বরফ পাওয়া যায়। কিন্তু II বরফ কেবলমাত্র I, III বা V থেকে পাওয়া যায়। তিন দশার সহাবস্থান ঘটে C, D, E, F, H এবং J বিন্দুতে। এদের প্রত্যেকটি এক একটি ত্রৈধবিন্দু, অর্থাৎ এই বিন্দুগুলি অপরিবর্তনীয় (F=O)। C, D, E এবং F ত্রৈধবিন্দুগুলিতে সহাবস্থান ঘটে দুটি কঠিন ও একটি তরল দশার মধ্যে, কিন্তু J এবং H বিন্দুতে সহাবস্থান ঘটে তিনটি কঠিন দশার মধ্যে। CH, DJ, HK, JL, EM এবং FN রেখাসমূহ দুটি করে কঠিন দশার সহাবস্থান সাম্য নির্দেশ করে, অর্থাৎ এই রেখাগুলি উৎক্রমণাংকের (transition point) উপর চাপের প্রভাব নির্দেশ করে। OB রেখা সাধারণ বরফের কঠিন বাষ্প সাম্য নির্দেশক। উষ্ণতা খুব কমিয়ে দিলে OB এবং HK মিলিত হতে পারে। মিলনবিন্দুতে বরফ I, II এবং বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকবে। বরফ III কখনই বাষ্পের সংগে সাম্যাবস্থায় থাকে না এবং V, VI, VII বরফ সম্পর্কেও একই কথা বলা চলে। লক্ষণীয় যে চাপ যখন মোটামুটি 20,000 কি. গ্রা./সে. মি.^{2}, তখন জলের হিমাংক প্রায় 100°*C*।

কার্বন ডাই-অক্সাইড মণ্ডল : এটি একটি এক-সংঘটক মণ্ডল। এর দশাচিত্র জলের দশাচিত্রের মতই, কেবলমাত্র চাপের সংগে CO_2-এর গলনাংকের পরিবর্তন নির্দেশক OC রেখার নতি ঋণাত্মক না হয়ে ধনাত্মক হবে। কার্বন ডাই-অক্সাইডের ত্রৈধবিন্দু O-এর স্থানাংক হল 5·11 অ্যাটমসফিয়ার চাপ ও −56·6° উষ্ণতা। স্বভাবতই তরল CO_2 পাওয়া যাবে 5·11 অ্যাটমসফিয়ারের চেয়ে বেশি চাপে। OA, OB এবং OC রেখাত্রয় যথাক্রমে গ্যাস-তরল, গ্যাস-কঠিন এবং কঠিন-তরল সহাবস্থান সাম্য নির্দেশক। AOC, COB এবং BOA অঞ্চলসমূহ যথাক্রমে তরল,

কঠিন, এবং গ্যাসীয় দশার অবস্থিতি নির্দেশক, অর্থাৎ এই অঞ্চলসমূহের প্রত্যেকটিতে কেবল একটি দশাই থাকতে পারে।

চিত্র 7·4. কার্বন ডাই-অক্সাইডের দশাচিত্র (ক্রমানুসারী নয়)

5·11 অ্যাটমসফিয়ারের চেয়ে কম চাপে উষ্ণতা ক্রমাগত বৃদ্ধি করলে কঠিন CO_2 গ্যাসে পরিণত হবে। যেমন 1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে উষ্ণতা বাড়াতে থাকলে $-78°C$ উষ্ণতায় গ্যাসীয় দশার আবির্ভাব ঘটবে ; তারপরে কঠিন দশা বিলুপ্ত হবে এবং কেবলমাত্র গ্যাসীয় দশাই থাকবে। এইভাবে কঠিনের সরাসরি গ্যাসে পরিণত হওয়াকে ঊর্ধ্বপাতন বলা হয়। ত্রৈধ বিন্দুর চাপের চেয়ে কম চাপে কঠিনকে উত্তপ্ত করলে ঊর্ধ্বপাতন ঘটে।

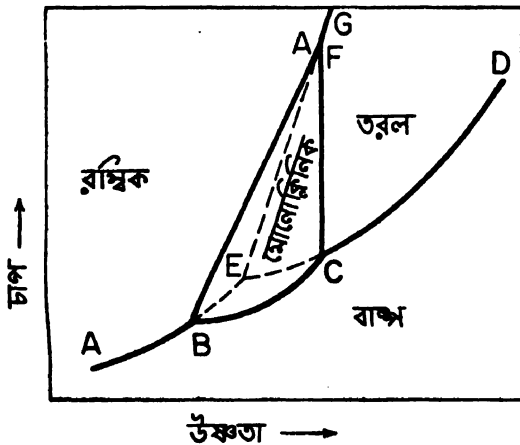
জলের ন্যায় এক্ষেত্রেও ত্রৈধ বিন্দুর $F=0$, অর্থাৎ এই বিন্দুটি অপরিবর্তনীয়। দুটি দশার সহাবস্থান নির্দেশক রেখাসমূহের প্রত্যেকের $F=1$ এবং একটি দশার অবস্থিতি নির্দেশক অঞ্চলসমূহে প্রত্যেকের $F=2$।

প্রমাণ চাপে কঠিন CO_2 $-78°C$ উষ্ণতায় সরাসরি বাষ্পীভূত হয়। কঠিন CO_2-এর বাষ্পীভবন দ্বারা কম উষ্ণতা ($-78°C$) সৃষ্টি করা যায়। কঠিন CO_2 জলের ন্যায় তরলে পরিণত হয় না, ফলে এই কঠিনের উপরিভাগ তরল দ্বারা সিক্ত হয় না। এইজন্য কঠিন CO_2-কে **শুষ্ক বরফ** (dry ice) বলা হয়।

সালফার মণ্ডল (Sulphur system)**:** সালফার বিভিন্ন রূপে পাওয়া যায়। বিভিন্ন উষ্ণতায় বিভিন্ন রূপের অস্তিত্ব দেখা যায়। কঠিন

সালফারের দুটি রূপ—রম্বিক (S_α) ও মোনোক্লিনিক (একনত) (S_β)। এ ছাড়া তরল ও বাষ্প এই মোট চারটি রূপের দশাচিত্র এখানে দেওয়া হল।

দশা সূত্র অনুসারে চারটি দশার সহাবস্থান কখনই ঘটবে না, কারণ এটি একটি এক-সংঘটক মণ্ডল হওয়ায় সেক্ষেত্রে স্বাতন্ত্র্যমান F হবে $1-4+2=-1$। F-এর এই মান অসম্ভব।

যে কোন তিনটি দশার সহাবস্থানের ক্ষেত্রে (সাম্যাবস্থায়) $F=0$ হবে। এরূপ চারটি বিন্দু পাওয়া যাবে, প্রত্যেকেই এক একটি অপরিবর্তনীয় ত্রৈধ বিন্দু।

চিত্র 7·5. সালফারের দশাচিত্র (ক্রমানুসারী নয়)

যে কোন দুটি দশার সহাবস্থান সাম্য রেখা দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। প্রতিটি রেখার স্বাতন্ত্র্যমান হবে $1-2+2=1$।

যে কোন একটি দশার অবস্থিতি নির্দেশ করে এক একটি অঞ্চল। চারটি বিভিন্ন দশার জন্য এরূপ চারটি অঞ্চল পাওয়া যায়। প্রত্যেকের $F=1-1+2=2$।

উপরের অনুমান যে সঠিক তা দশাচিত্র থেকে জানা যায়। AB কঠিন রম্বিক সালফারের কঠিন-বাষ্প সাম্য নির্দেশক। B বিন্দুতে সালফারের কেলাসরূপ রম্বিক থেকে মোনোক্লিনিকে পরিবর্তিত হয়। BC মোনোক্লিনিক সালফারের কঠিন-বাষ্প সাম্য নির্দেশক। C বিন্দুতে মোনোক্লিনিক সালফার

তরলে পরিণত হয় এবং CD রেখা তরল-বাষ্প সাম্য নির্দেশক। BF রেখা রম্বিক-মোনোক্লিনিক উৎক্রমণ উষ্ণতার পরিবর্তন (চাপের সংগে) নির্দেশ করে, অর্থাৎ এই রেখা $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$ সহাবস্থান সাম্য নির্দেশক। CF মোনোক্লিনিক-তরল সাম্য নির্দেশক। সুতরাং এই রেখা মোনোক্লিনিক সালফারের গলনাংকের পরিবর্তন (চাপের সংগে) নির্দেশ করে।

রম্বিক সালফারকে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করলে B বিন্দুতে ($95{\cdot}5°C$) কেলাসরূপের পরিবর্তন ঘটে। কিন্তু দ্রুত উত্তপ্ত করলে রম্বিক সালফার B বিন্দু ছাড়িয়ে E বিন্দু ($114{\cdot}5°C$) পর্যন্ত অগ্রসর হতে পারে। E বিন্দুতে রম্বিক সালফার তরলে পরিণত হয়, অর্থাৎ নিজস্ব বাষ্পচাপে সালফারের রম্বিক রূপের গলনাংক $114{\cdot}5°C$। EC রেখা প্রকৃতপক্ষে DC-কে বর্ধিত করে পাওয়া যায়। সুতরাং এই অংশে তরল-বাষ্প সাম্য পাওয়া যাবে। $95{\cdot}5°C$-এর অধিক উষ্ণতায় রম্বিক সালফার দুঃস্থিত (metastable)। দুঃস্থিত রম্বিক রূপের গলনাংকের পরিবর্তন (চাপের সংগে) নির্দেশিত হয় EF রেখা দ্বারা। FG EF রেখার বর্ধিত অংশ। অর্থাৎ F বিন্দুর উষ্ণতায় এবং তার ঊর্ধ্বে রম্বিক রূপই একমাত্র সুস্থিত রূপ।

B, C, E, F চারটি ত্রৈধ বিন্দু। এই কারণে এরা অপরিবর্তনীয়। প্রতিটি বিন্দুতে সহাবস্থানরত দশাত্রয় এবং বিন্দুর স্থানাংকসমূহ নিম্নে প্রদত্ত হল :

B—$S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta \rightleftharpoons$ বাষ্প—0·01 মি. মি.; $95{\cdot}5°C$;

C—$S_\beta \rightleftharpoons$ তরল $\rightleftharpoons$ বাষ্প—0·025 মি. মি.; $119{\cdot}25°C$;

E—$S_\alpha \rightleftharpoons$ তরল $\rightleftharpoons$ বাষ্প—0·03 মি. মি.; $114{\cdot}5°C$ এবং

F—$S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta \rightleftharpoons$ তরল—1290 অ্যাটমসফিয়ার; $151°C$।

ABFG, BCF, DCFG এবং ABCD (নিম্নাংশ) অঞ্চলসমূহ যথাক্রমে রম্বিক, মোনোক্লিনিক, তরল ও বাষ্প দশার অবস্থান নির্দেশ করে। BEF দুঃস্থিত রম্বিক রূপের এবং CEF দুঃস্থিত তরল রূপের অবস্থান নির্দেশক।

দশাচিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে যে F বিন্দুর উপরে মোনোক্লিনিক সালফারের অস্তিত্ব নেই। সালফার, নিষ্কাশনের সময়ে, অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগে অধিক উষ্ণতায় কেলাসিত করা হয়। সেই কারণে রম্বিক কেলাস পাওয়া যায়, কারণ কেলাসনের উষ্ণতা $151°C$ অপেক্ষা বেশি হয়।

দ্রবণ ও তরলমিশ্রণ (Solutions and Liquid Mixtures)

তরলে গ্যাসের দ্রবণ (Solutions of gases in liquids) : তরলে গ্যাসীয় পদার্থের দ্রাব্যতা গ্যাস ও তরলের প্রকৃতি এবং মণ্ডলের চাপ ও উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। জলে সর্বাধিক দ্রবণীয় গ্যাস হল অ্যামোনিয়া। প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে 1 মিলিলিটার জলে প্রায় 1300 মিলিলিটার অ্যামোনিয়া দ্রবীভূত হয়। হিলিয়াম গ্যাস জলে সবচেয়ে কম দ্রবীভূত হয়। প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে 1 মি. লি. জলে দ্রবীভূত হিলিয়ামের আয়তন 0·01 মি. লি.-এর মত। চাপবৃদ্ধির ফলে তরলে গ্যাসের দ্রবণীয়তা বৃদ্ধি পেলেও উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে দ্রবণীয়তা হ্রাস পায়। তরলে গ্যাসের দ্রবণ একটি দ্বি-সংঘটক মণ্ডল এবং এই মণ্ডলে দুটি দশা—তরল দশা ও সাম্যাবস্থায় অবস্থিত তার উপরকার গ্যাসীয় দশা—বর্তমান থাকে। সুতরাং এই মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান F হবে $2-2+2=2$। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে এই মণ্ডলের সাম্যাবস্থায় দুটি পরিবর্তনীয় উপাদান—চাপ ও উষ্ণতা জানতে হবে।

বিশোষণ গুণাংক ও দ্রাব্যতা গুণাংক (Absorption coefficient and solubility coefficient) : এক আয়তন দ্রাবকে পরীক্ষার উষ্ণতায় ও এক বায়ুমণ্ডল আংশিক চাপে দ্রবীভূত গ্যাসের আয়তনকে $0°C$ উষ্ণতা ও 760 মি. মি. চাপে পরিবর্তিত করে যে মান পাওয়া যায় তাই হল ঐ দ্রাবকে ঐ গ্যাসের **বিশোষণ গুণাংক**। p আংশিক চাপে V আয়তন দ্রাবকে v_0 আয়তন ($0°C$ ও 760 মি. মি. চাপে প্রকাশিত) গ্যাস দ্রবীভূত হলে, বিশোষণ গুণাংক (α) হবে,

$$\alpha = v_0/Vp \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (2)$$

দ্রাবকের একক আয়তনে পরীক্ষার চাপ ও উষ্ণতায় দ্রবীভূত গ্যাসের আয়তনকে ঐ দ্রাবকে ঐ গ্যাসের **দ্রাব্যতা গুণাংক** বলা হয়। একে β দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

তালিকা 7·1. জলে কয়েকটি গ্যাসের বিশোষণ গুণাংক ($20°C$)

H_2	0·017	O_2	0·028	NH_3	710
He	0·009	CO_2	0·88	HCl	442
N_2	0·015	H_2S	2·68		

হেনরীর সূত্র (Henry's law)ঃ তরলে গ্যাসের দ্রবণীয়তার উপর চাপের প্রভাব সম্পর্কিত সূত্রটি আবিষ্কার করেন হেনরী (W. Henry, 1803)। এইজন্য এই সূত্রকে হেনরীর সূত্র বলা হয়। সূত্রটি এরূপঃ **নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবকের নির্দিষ্ট আয়তনে দ্রবীভূত গ্যাসের ভর সাম্যাবস্থায় অবস্থিত গ্যাসের চাপের সংগে সমানুপাতিক।** সাম্যাবস্থায় p চাপে দ্রাবকের একক আয়তনে m গ্রাম গ্যাস দ্রবীভূত হলে, হেনরীর সূত্র অনুসারে,

$$m = kp \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (3)$$

k = সমানুপাতিক ধ্রুবক।

দ্রবণে এবং গ্যাসীয় দশায় গ্যাসের মোলার গাঢ়ত্ব যথাক্রমে c_s এবং c_g হলে, আদর্শ গ্যাস সমীকরণ অনুসারে গ্যাসের চাপ $p = c_g RT$ হওয়ায় এবং m দ্রবণে গ্যাসের গাঢ়ত্ব c_s-এর সমানুপাতিক হওয়ায়, হেনরীর সূত্র থেকে পাওয়া যায়,

$$k = \frac{m}{p} = \frac{k'c_s}{c_g RT} \quad (k' = \text{ধ্রুবক})$$

অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, $$\frac{c_s}{c_g} = \frac{kRT}{k'} = K \ (\text{ধ্রুবক}) \qquad \cdots \qquad (4)$$

সুতরাং তরলে গ্যাসের দ্রবণের ক্ষেত্রে দ্রবণ দশায় গ্যাসের গাঢ়ত্ব এবং গ্যাসীয় দশায় গ্যাসের গাঢ়ত্বের অনুপাত, নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, নির্দিষ্ট হবে। হেনরীর সূত্রকে এভাবেও প্রকাশ করা যায়।

পরীক্ষার চাপে ও উষ্ণতায় দ্রবীভূত m গ্রাম গ্যাসের আয়তন যদি v হয়, তাহলে $m = Mpv/RT$ (M = গ্যাসের আণবিক ওজন) হওয়ায়

$$k = \frac{m}{p} = \frac{Mpv}{pRT} = \frac{Mv}{RT}$$

অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় $v = kRT/M = K'$ (ধ্রুবক) $\qquad \cdots \qquad$ (5)

অতএব দেখা যাচ্ছে যে, পরীক্ষাকালীন অবস্থায় নির্দিষ্ট আয়তন দ্রাবক দ্বারা বিশোষিত গ্যাসের আয়তন চাপের উপর নির্ভর করে না।

হেনরীর সূত্র আদর্শ গ্যাসসমূহের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। প্রকৃত গ্যাসের ক্ষেত্রে হেনরীর সূত্র ঠিক-ঠিক খাটে না। প্রকৃত গ্যাসসমূহ কম চাপে আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে। এই কারণে কম চাপে প্রকৃত গ্যাসমূহের ক্ষেত্রে হেনরীর সূত্র প্রয়োগ করা যুক্তিযুক্ত এবং এই অবস্থায় প্রকৃত গ্যাসসমূহ হেনরীর সূত্র

মেনে চলে। যেসব গ্যাস দ্রাবকের সংগে বিক্রিয়া ঘটায়, অথবা যেসব গ্যাস দ্রবীভূত হবার পর অন্য কোন অবস্থা প্রাপ্ত হয়, সেইসব গ্যাসের ক্ষেত্রে হেনরীর সূত্র আদৌ প্রযোজ্য নয়, যেমন, NH_3 জলে দ্রবীভূত হয়ে NH_4OH গঠন করে ($NH_3+H_2O=NH_4OH$), অথবা HCl গ্যাস জলে দ্রবীভূত হয়ে আয়নে বিভক্ত হয় ($HCl=H^++Cl^-$)। এইসকল ক্ষেত্রে হেনরীর সূত্র প্রয়োগ করতে হলে দ্রবীভূত অবস্থায় অবিকৃত গ্যাসীয় অণুর পরিমাণ জানতে হবে।

উদাহরণ : 25°*C* উষ্ণতায় জলে কার্বন ডাই-অক্সাইডের বিশোষণ গুণাংক 0·759। একই উষ্ণতায় 10 বায়ুমণ্ডল চাপে এক লিটার জলে কত গ্রাম কার্বন ডাই-অক্সাইড দ্রবীভূত হবে হিসাব কর।

(কলিকাতা, 1960—অনূদিত)

N.T.P.-তে 0·759 লি. CO_2 গ্যাসের ভর $=0·759\times 44/22·4$ $=1·491$ গ্রাম। সুতরাং 25°*C* উষ্ণতায় 1 লি. জলে 1 বায়ুমণ্ডল চাপে দ্রবীভূত CO_2-এর পরিমাণ 1·491 গ্রাম।

হেনরীর সূত্র অনুসারে $m_1/m_2=p_1/p_2$। সুতরাং 10 বায়ুমণ্ডল চাপে দ্রবীভূত CO_2-এর পরিমাণ (m_2) হবে,

$$m_2=m_1p_2/p_1=1·491\times 10/1=14·91 \text{ গ্রাম।}$$

দুটি তরলের মিশ্রণ (Binary Liquid Mixtures)

ভূমিকা : দুটি তরলের তিনপ্রকার মিশ্রণ পাওয়া সম্ভব। (*i*) সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের মিশ্রণ, যেমন জল ও কোহলের মিশ্রণ; এই মিশ্রণে তরলদ্বয়ের পারস্পরিক অনুপাত ইচ্ছামত পরিবর্তন করা যায়। (*ii*) আংশিক মিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের মিশ্রণ, যেমন জল ও ফিনলের মিশ্রণ; এই ধরনের মিশ্রণে দুটি তরলের পারস্পরিক পরিমাণের উপর নির্ভর করে মণ্ডলটি একটি বা দুটি তরল-দশাবিশিষ্ট হয়। (*iii*) সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের মিশ্রণ, যেমন জল ও নাইট্রোবেনজিনের মিশ্রণ; এই ধরনের মিশ্রণের ক্ষেত্রে মণ্ডলে সবসময়েই দুটি তরল দশা থাকে।

সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (Completely miscible liquid pairs) **: আদর্শ মিশ্রণ** (Ideal mixture) **:** তরলমিশ্রণে উপস্থিত উপাদানসমূহের অণুসমূহ পারস্পরিক প্রভাববর্জিত হলে এবং মিশ্রণ যদি সংযোজন নিয়ম (additivity rule) মেনে চলে, তাহলে মিশ্রণটিকে

আদর্শ মিশ্রণ বলা হয়। অন্যথায় মিশ্রণটি হবে **অনাদর্শ মিশ্রণ** (non-ideal mixture)। আদর্শ মিশ্রণের ক্ষেত্রে উৎপন্ন দ্রবণের আয়তন হবে বিশুদ্ধ উপাদানসমূহের আয়তনের সমষ্টি মাত্র। ফলত মিশ্রণে উপস্থিত উপাদানসমূহের আংশিক আণবিক আয়তন তাদের বিশুদ্ধ অবস্থায় আণবিক আয়তনের সমান হবে। আদর্শ মিশ্রণ গঠনের সময়ে তাপের কোন পরিবর্তন হয় না।

n_A গ্রাম অণু A এবং n_B গ্রাম অণু B-এর মিশ্রণের ফলে গিব্‌স্-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G = n_A\mu_A + n_B\mu_B - n_A\mu^\circ_A - n_B\mu^\circ_B \quad \cdots \quad (6)$$

μ_A এবং μ_B যথাক্রমে মিশ্রণে A এবং B-এর রাসায়নিক বিভব এবং μ°_A ও μ°_B যথাক্রমে A ও B-এর বিশুদ্ধ অবস্থায় রাসায়নিক বিভব। $\mu_i = \mu^\circ_i + RT\ln a_i$ সম্পর্ক ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\Delta G = n_A RT\ln a_A + n_B RT\ln a_B \quad \cdots \quad (7)$$

a-পদসমূহ সক্রিয়তা নির্দেশক, T = উষ্ণতা।

আদর্শ দ্রবণ বা মিশ্রণের ক্ষেত্রে, সক্রিয়তা আণবিক ভগ্নাংশের সমান হবে (প্রকৃতপক্ষে আদর্শ দ্রবণের সংজ্ঞাই এইরূপ)। x আণবিক ভগ্নাংশ নির্দেশক হলে,

$$\Delta G = n_A RT\ln x_A + n_B RT\ln x_B \quad \cdots \quad (8)$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ হওয়ায় এবং আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে $\Delta H = 0$ হওয়ায়, এনট্রপি পরিবর্তন (ΔS) হবে,

$$\Delta S = -\frac{\Delta G}{T} = -n_A R\ln x_A - n_B R\ln x_B \quad \cdots \quad (9)$$

আদর্শ দ্রবণ বা মিশ্রণসমূহ (8) এবং (9) নং সমীকরণ মেনে চলবে।

তরল মিশ্রণের বাষ্পচাপ (Vapour pressures of liquid mixtures): ধরা যাক, নির্দিষ্ট উষ্ণতা T-তে একটি বন্ধ পাত্রে বাষ্পের সংগে সাম্যাবস্থায় কয়েকটি তরলের একটি মিশ্রণ নেওয়া হল। তরল ও গ্যাসীয় দশায় যে কোন একটি উপাদানের (i-তম) ক্ষেত্রে,

গ্যাসীয় দশায় $\mu_{i(g)} = \mu^\circ_{i(g)} + RT\ln f_i$ (f_i = ফুগাসিটি)

তরল দশায় $\mu_{i(l)}=\mu^\circ_{i(l)}+RTlna_i$ (a_i = সক্রিয়তা)
সাম্যাবস্থায় উভয় দশায় পদার্থের রাসায়নিক বিভব সমান হওয়ায়,

$$\mu^\circ_{i(g)}+RTlnf_i=\mu^\circ_{i(l)}+RTlna_i$$

অর্থাৎ $\frac{f_i}{a_i}=Z$ (ধ্রুবক) ... ... (10)

বিশুদ্ধ অবস্থায় $f_i=f^\circ_{i(g)}$ এবং $a_i=1$; সুতরাং $Z=f^\circ_{i(g)}$

$$\therefore \quad a_i=\frac{f_i}{f^\circ_{i(g)}} \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad (11)$$

আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে ফুগাসিটিকে চাপ দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়।

সুতরাং

$$a_i=\frac{p_i}{p^\circ_i} \quad \cdots \quad \cdots \quad (12)$$

p_i ও p_i° যথাক্রমে উপাদানের মিশ্রণে আংশিক বাষ্পচাপ ও বিশুদ্ধ অবস্থায় বাষ্পচাপ।

উপরন্তু আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে a_i-কে x_i দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়। সেক্ষেত্রে

$$x_i=\frac{p_i}{p_i^\circ} \quad \cdots \quad (13)$$

অর্থাৎ $p_i=x_i\,p_i^\circ$ ... (14)

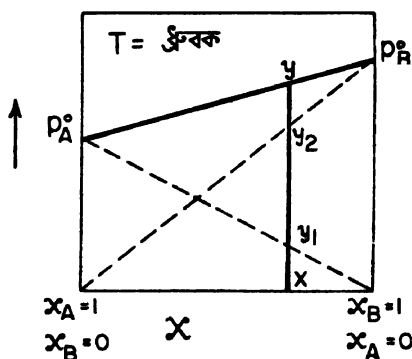
অতএব নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণে বা তরলমিশ্রে উপস্থিত কোন উদ্বায়ী উপাদানের আংশিক বাষ্পচাপ ঐ উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ ও বিশুদ্ধ অবস্থায় বাষ্পচাপের গুণফলের সমান। একে **রাউল্টের সূত্র** (Raoult's law) বলা হয়।

দুটি উদ্বায়ী উপাদান A ও B-এর মিশ্রণের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় A ও B-এর আংশিক বাষ্পচাপ যথাক্রমে p_A ও p_B, বিশুদ্ধ অবস্থায় তাদের বাষ্পচাপ যথাক্রমে p_A° ও p_B° এবং তাদের আণবিক ভগ্নাংশ যথাক্রমে x_A ও x_B হলে,

$$p_A=x_Ap_A^\circ \text{ এবং } p_B=x_B\,p_B^\circ \quad \cdots \quad (15)$$

মণ্ডলের সমগ্র বাষ্পচাপ p হলে,

$$p = p_A + p_B$$
$$= x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ \qquad \cdots \qquad (16)$$
$$= (1 - x_B) p_A^\circ + x_B p_B^\circ$$
$$= p_A^\circ + (p_B^\circ - p_A^\circ) x_B \qquad \cdots \qquad (17)$$

(15), (16) ও (17) নং সমীকরণসমূহ থেকে দেখা যায় যে p, p_A বা p_B-কে

চিত্র 7·6. আদর্শ দ্রবণের বাষ্পচাপ

যে কোন উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশের (x_A বা x_B) বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় তা সরলরৈখিক হবে। এরূপ লেখ (7·6) নং চিত্রে দেখানো হল। ভগ্ন রেখা আংশিক চাপ-আণবিক ভগ্নাংশ লেখ এবং অভগ্ন রেখা সম্পূর্ণ চাপ-আণবিক ভগ্নাংশ লেখ। $x_B = 0$-এর অর্থ $x_A = 1$, তখন $p = p_A^\circ$ এবং যখন $x_B = 1$ তখন $p = p_B^\circ$। $x_A = 1$ হবে যখন মণ্ডলে থাকবে বিশুদ্ধ A এবং $x_B = 1$ হবে যখন মণ্ডলে থাকবে বিশুদ্ধ B। আণবিক ভগ্নাংশের যে কোন মান x-এ সমগ্র চাপ $P = xy$, আংশিক চাপ $p_A = xy_1$ এবং $p_B = xy_2$। $xy = xy_1 + xy_2$।

এতক্ষণ পর্যন্ত যে আণবিক ভগ্নাংশের কথা বলা হল তা হল তরলদশায় উপস্থিত উপাদানসমূহের জন্য। বাষ্পদশায় উপাদানসমূহের আণবিক ভগ্নাংশের মান তরলদশার x-মান থেকে পৃথক। ধরা যাক, গ্যাসীয় দশায়

A ও B-এর আণবিক ভগ্নাংশ যথাক্রমে x_A' ও x_B'। তরলদশায় এই মানগুলি আগের মতই x_A এবং x_B। ডালটনের সূত্রানুসারে,

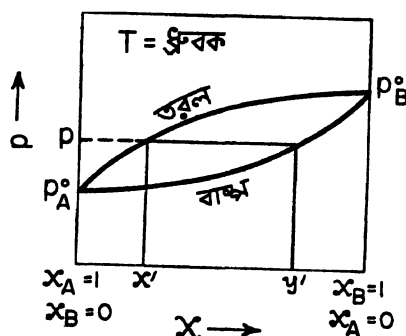
$$x_B' = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A}{p_A + p_B} \tag{18}$$

$$= \frac{x_A p_A^\circ}{x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ} = \frac{x_A p_A^\circ}{x_A p_A^\circ + (1 - x_A) p_B^\circ}$$

$$= \frac{x_A p_A^\circ}{p_B^\circ + (p_A^\circ - p_B^\circ) x_A} \quad \cdots \tag{19}$$

একই ভাবে,

$$x_B' = \frac{x_B p_B^\circ}{p_A^\circ + (p_B^\circ - p_A^\circ) x_B} \quad \cdots \tag{20}$$

(19) এবং (20) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে যখন $p_A^\circ = p_B^\circ$ তখন $x_A' = x_A$ বা $x_B' = x_B$। অন্যথায় x_A' x_A-থেকে এবং x_B' x_B-থেকে পৃথক। দেখানো যায় যে $p_A^\circ > p_B^\circ$ হলে $x_A' > x_A$ এবং $x_B' < x_B$ হবে। অর্থাৎ গ্যাসীয় দশায় অধিক উদ্বায়ী পদার্থের বাষ্প অধিক পরিমাণে

চিত্র 7·7. তরল ও বাষ্পদশার সংযুতি নির্দেশক p-x চিত্র

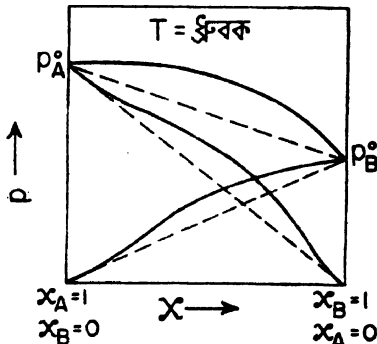
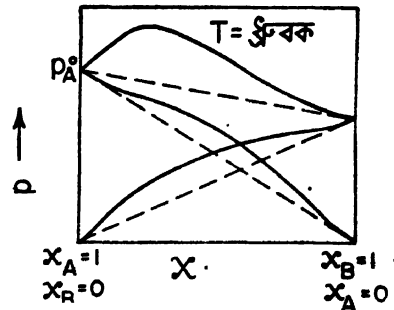
থাকবে। (19) বা (20) নং সমীকরণ অনুসারে সমগ্র চাপ - সংযুতি লেখ অঙ্কিত করলে দেখা যায় যে সবসময়েই তরলদশার সংযুতি নির্দেশক লেখ বাষ্পদশার সংযুতি নির্দেশক লেখের উপরে থাকে।

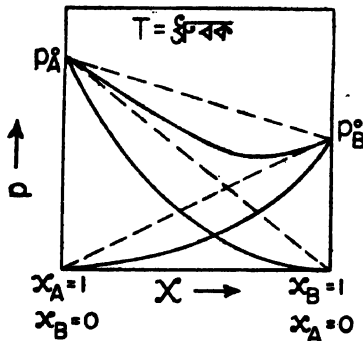
সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের ক্ষেত্রে সংঘটক ও দশার প্রত্যেকের সংখ্যা

দুই হওয়ায়, মণ্ডলের স্বাতন্ত্র্যমান $F=2-2+2=2$। অর্থাৎ এ ধরনের মণ্ডলের সাম্যাবস্থা নিরীক্ষণের জন্য দুটি পরিবর্তনীয় উপাদানকে জানতে হবে, যেমন, চাপ ও উষ্ণতা। এই কারণে চাপ-সংযুতি লেখ অঙ্কন করার সময়ে উষ্ণতা T-কে নির্দিষ্ট রাখা প্রয়োজন। নির্দিষ্ট চাপে উষ্ণতা-সংযুতি (T-x) লেখ অঙ্কিত করেও সাম্যাবস্থা নিরীক্ষণ করা যায়।

যেসব তরলজোড় রাউল্টের সূত্র মেনে চলে তাদের আদর্শ তরলজোড় বলা যায়। বাস্তবক্ষেত্রে এরূপ তরলজোড়ের সংখ্যা খুবই কম। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই রাউল্টের সূত্র থেকে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। আদর্শ তরলজোড়ের মধ্যে উল্লেখ্য কয়েকটি হল—ইথাইল আয়োডাইড - ইথাইল ব্রোমাইড, বেনজিন-টলুইন, বেনজিন-ইথার, ক্লোরোবেনজিন-ব্রোমোবেনজিন প্রভৃতি।

আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতি—অনাদর্শ দ্রবণ (Deviations from ideal behaviour—non-ideal solutions) : সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের অধিকাংশের ক্ষেত্রেই দেখা যায় যে তারা রাউল্টের সূত্র সম্পূর্ণত মানে না। সাধারণত তিন প্রকারের বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়।

(i) সমগ্র বাষ্পচাপ তরলজোড়ের যে কোন সংযুতিতে বিশুদ্ধ উপাদানদ্বয়ের বাষ্পচাপের মধ্যবর্তী হয়; কিন্তু রাউল্টের সূত্র অনুসারে p-x চিত্রে যেরূপ সরলরেখা পাওয়া উচিত তা হয় না। পরীক্ষামূলকভাবে প্রাপ্ত লেখের মধ্যবর্তী অংশ তাত্ত্বিক লেখের মধ্যবর্তী অংশের উপরে থাকে (7·8 নং চিত্র)। এই অঞ্চলে মণ্ডলের প্রকৃত বাষ্পচাপ তাত্ত্বিক বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হয়। এই ধরনের বিচ্যুতিকে ধনাত্মক বিচ্যুতি বলা হয়। এরূপ মণ্ডলের উদাহরণ জল - মিথাইল অ্যালকোহল, বেনজিন-টলুইন প্রভৃতি।

7·8. উচ্চতম বিন্দুহীন p-x চিত্র (ধনাত্মক বিচ্যুতি)

চিত্র 7·9. সর্বোচ্চ বিন্দুসমন্বিত p-x চিত্র (ধনাত্মক বিচ্যুতি)

(ii) এই ধরনের মণ্ডলেও p-x চিত্রে ধনাত্মক বিচ্যুতি ঘটে। তবে এক্ষেত্রে লেখটি একটি সর্বোচ্চ বিন্দু অতিক্রম করে। এই বিন্দুতে সমগ্র বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ উপাদানদ্বয়ের যে কোনটির নিজস্ব বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হয় (চিত্র 7.9)। এরূপ মণ্ডলের উদাহরণ—জল - ইথাইল অ্যালকোহল, বেনজিন-সাইক্লোহেক্সেন প্রভৃতি।

চিত্র 7·10. সর্বনিম্ন বিন্দুসমন্বিত p-x চিত্র (ঋণাত্মক বিচ্যুতি)

(iii) এই প্রকারের তরল-জোড়ের ক্ষেত্রে রাউল্টের সূত্র থেকে বিচ্যুতি ঘটে ঋণাত্মক দিকে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এরূপ মণ্ডলের p-x চিত্রে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু পরিলক্ষিত হয় (চিত্র 7·10)। এই বিন্দুতে সমগ্র বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ উপাদানদ্বয়ের যে কোনটির নিজস্ব বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হয়। জল - নাইট্রিক অ্যাসিড, পিরিডিন - অ্যাসেটিক অ্যাসিড প্রভৃতি এরূপ তরলজোড়ের উদাহরণ।

ডুহেম-মারগিউলস্ সমীকরণ (Duhem-Margules equation)ঃ ধরা যাক একটি দুই-উপাদনাবিশিষ্ট মণ্ডলে n_1 গ্রাম অণু A এবং n_2 গ্রাম অণু B আছে। তাহলে গিব্‌স্-ডুহেম সমীকরণ অনুসারে সাম্যাবস্থায়

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (21)$$

μ_1 এবং μ_2 যথাক্রমে A ও B-এর রাসায়নিক বিভব। (21) নং সমীকরণকে নিচের মত লেখা যায়ঃ

$$\frac{n_1}{n_1+n_2}\, d\mu_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2}\, d\mu_2 = 0$$

বা
$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \cdots \quad (22)$$

x_1 এবং x_2 যথাক্রমে A ও B-এর আণবিক ভগ্নাংশ।

বাষ্পের সংগে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত তরলজোড়ের ক্ষেত্রে কোন উপাদানের

রাসায়নিক বিভব তরল ও গ্যাস উভয় দশাতে একই হবে, অবশ্য উষ্ণতা নির্দিষ্ট হতে হবে। আমরা জানি

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTlnf_i \quad (f_i = \text{ফুগাসিটি})$$

সুতরাং বাষ্পের আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTlnp_i \quad (p_i = \text{আংশিক চাপ})$$

অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায়,

$$d\mu_i = RTdlnp_i \quad \cdots \quad \cdots \quad (23)$$

(22) ও (23) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$x_1 dlnp_1 + x_2 dlnp_2 = 0$$

বা $$\frac{x_1 dlnp_1}{dx_1} + \frac{x_2 dlnp_2}{dx_1} = 0 \quad \cdots \quad (24)$$

$x_1 = 1 - x_2$, অর্থাৎ $dx_1 = -dx_2$ হওয়ায়,

$$\frac{x_1 dlnp_1}{dx_1} - \frac{x_2 dlnp_2}{dx_2} = 0$$

বা $$\frac{dlnp_1}{dlnx_1} - \frac{dlnp_2}{dlnx_2} = 0$$

অর্থাৎ $$\frac{dlnp_1}{dlnx_1} = \frac{dlnp_2}{dlnx_2} \quad \cdots \quad (25)$$

(25) নং সমীকরণকে **ডুহেম-মারগিউল্স্ সমীকরণ** বলা হয়। এই সমীকরণ তরলমিশ্রের তরলদশার সংযুক্তির সংগে গ্যাসীয় দশায় উপাদান-সমূহের আংশিক বাষ্পচাপের সম্পর্ক নির্দেশক।

আদর্শ দ্রবণ বা তরলমিশ্রণ রাউল্টের সূত্র মেনে চলে। সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায়,

$$p_1 = x_1 p_1^\circ$$

বা $$lnp_1 = lnx_1 + lnp_1^\circ$$

অর্থাৎ $$dln\, p_1 = dlnx_1$$

বা $$\frac{dlnp_1}{dlnx_1} = 1$$

আবার $dlnp_1/dlnx_1 = dlnp_2/dlnx_2$ হওয়ায় $dlnp_2/dlnx_2 = 1$ হবে। অর্থাৎ $p_2 = x_2 p_2^\circ$ হবে। এর অর্থ এই যে, যদি তরলমিশ্রের একটি উপাদান আদর্শ আচরণ করে, তাহলে দ্বিতীয় উপাদানটিও আদর্শ আচরণ করবে। এই ধরনের আদর্শ তরলমিশ্রণের সংখ্যা খুবই কম। প্রকৃত দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্‌টের সূত্র থেকে ধনাত্মক বা ঋণাত্মক বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়।

(i) ধনাত্মক বিচ্যুতি— $p_1 > x_1 p_1^\circ$

অর্থাৎ $\dfrac{dlnp_1}{dlnx_1} > 1$।

ডুহেম-মারগিউল্‌স্ সমীকরণ সূত্র প্রয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{dlnp_2}{dlnx_2} > 1$$

অর্থাৎ $p_2 > x_2 p_2^\circ$।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে তরলমিশ্রের একটি উপাদানের বাষ্পচাপের ক্ষেত্রে রাউল্‌টের সূত্র থেকে ধনাত্মক বিচ্যুতি ঘটলে দ্বিতীয় উপাদানটির ক্ষেত্রেও ধনাত্মক বিচ্যুতি ঘটবে।

(ii) ঋণাত্মক বিচ্যুতি— $p_1 < x_1 p_1^\circ$

অর্থাৎ $\dfrac{dlnp_1}{dlnx_1} < 1$।

পূর্বের ন্যায় হিসাব করে পাওয়া যাবে

$$\frac{dlnp_2}{dlnx_2} < 1।$$

সুতরাং তরলমিশ্রের একটি উপাদানের ক্ষেত্রে বিচ্যুতি ঋণাত্মক হলে দ্বিতীয়টির ক্ষেত্রেও বিচ্যুতি ঋণাত্মক হবে।

তরলের সংযুতির পরিবর্তন ঘটালে মণ্ডলের সমগ্র বাষ্পচাপের কিরূপ পরিবর্তন ঘটে তা নিচের মত অনুধাবন করা যায়। ধরা যাক একটি তরল-মিশ্রের তরলদশায় দুটি উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ যথাক্রমে x_1 এবং x_2 ও বাষ্পদশায় এই ভগ্নাংশ যথাক্রমে x_1' এবং x_2'। ধরা যাক বাষ্পদশায় দুটি উপাদানই আদর্শ আচরণ দেখায়। মণ্ডলের সমগ্র বাষ্পচাপ p এবং উপাদান-সমূহের আংশিক চাপ যথাক্রমে p_1 এবং p_2। তাহলে,

$$p = p_1 + p_2$$

এবং $\dfrac{d\ln p_1}{d\ln x_1}=\dfrac{d\ln p_2}{d\ln x_2}$

বা $\dfrac{x_1}{p_1}.\dfrac{dp_1}{dx_1}=\dfrac{x_2}{p_2}.\dfrac{dp_2}{dx_2}$

বা $$\frac{dp_1}{dx_1}=\frac{x_2p_1}{x_1p_2}.\frac{dp_2}{dx_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (26)$$

আবার,

$$\frac{dp}{dx_1}=\frac{dp_1}{dx_1}+\frac{dp_2}{dx_1}=\frac{dp_1}{dx_1}-\frac{dp_2}{dx_2} \quad [\because\ dx_1=-dx_2]$$

$$=\frac{x_2p_1}{x_1p_2}.\frac{dp_2}{dx_2}-\frac{dp_2}{dx_2}$$

$$=\left(\frac{x_2p_1}{x_1p_2}-1\right)\frac{dp_2}{dx_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (27)$$

বাষ্পের আচরণ আদর্শ হওয়ায়, $p_1/p_2=x_1'/x_2'$ হবে।

সুতরাং

$$\frac{dp}{dx_1}=\left(\frac{x_2x_1'}{x_1x_2'}-1\right)\frac{dp_2}{dx_2} \quad \cdots \quad \cdots \quad (28)$$

dp_2/dx_2 সর্বদা ধনাত্মক হওয়ায় dp/dx_1-এর চিহ্ন নির্ভর করবে x_2x_1'/x_1x_2' রাশিটির মানের উপর।

যখন $\dfrac{x_2x_1'}{x_1x_2'}>1$, অর্থাৎ $\dfrac{x_1'}{x_2'}>\dfrac{x_1}{x_2}$, তখন $\dfrac{dp}{dx_1}$ ধনাত্মক।

সুতরাং বাষ্পদশায় যে উপাদান বেশি আছে (অধিকতর উদ্বায়ী) সেই উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পাবে। (সিদ্ধান্ত 1)

বিপরীতক্রমে $\dfrac{x_1'}{x_2'}<\dfrac{x_1}{x_2}$ হলে $\dfrac{dp}{dx_1}$ ঋণাত্মক হবে। অর্থাৎ বাষ্পদশায় যে উপাদান তুলনামূলকভাবে কম আছে (অপেক্ষাকৃত কম উদ্বায়ী) সেই উপাদানের আণবিক ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাষ্পচাপ হ্রাস পাবে। (সিদ্ধান্ত 2)

উপরোক্ত সিদ্ধান্ত দুটি এখানে তাপগতিক উপায়ে নির্ণয় করা গেল। কনোয়ালফ (Konowaloff) পরীক্ষামূলকভাবে প্রাপ্ত উপাত্তসমূহ বিশ্লেষণ করে উপরোক্ত সিদ্ধান্তদ্বয়ে উপনীত হন। এইজন্য এই সিদ্ধান্তদ্বয়কে **কনোয়ালফের নিয়ম** (Konowaloff's rule) বলা হয়।

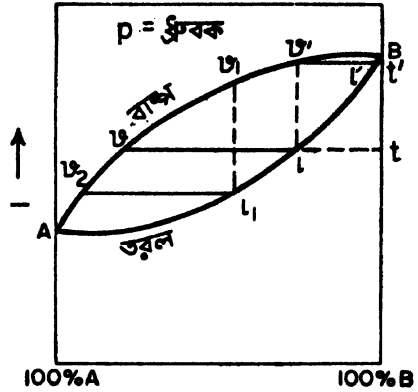
সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের দ্বিতীয় প্রকারের p-x চিত্রে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু এবং তৃতীয় প্রকারে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যায়। এই ধরনের সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দুর ক্ষেত্রে,

$$\frac{dp}{dx_1}=0$$

$$\therefore \quad \frac{x_2 x_1'}{x_1 x_2'}=1 \quad \text{অর্থাৎ} \quad \frac{x_1}{x_2}=\frac{x_1'}{x_2'}\text{।}$$

সুতরাং সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দুতে তরলদশা ও বাষ্পদশার গঠন একই হবে। তরলদশার একটি নির্দিষ্ট সংযুতিতে সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যায়। এই সংযুতিবিশিষ্ট তরলকে পাতিত করলে, পাতিত অংশের সংযুতিও একই প্রকার হবে। এইরূপ নির্দিষ্ট সংযুতিবিশিষ্ট তরলমিশ্রণকে **অ্যাজিওট্রোপীয় মিশ্রণ** (azeotropic mixture) বা সংক্ষেপে **অ্যাজিওট্রোপ** (azeotrope) বলা হয়।

সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের পাতন (Distillation of completely miscible liquid pairs) : সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের পাতন সমতাপীয় ভাবে করলে পাতিত অংশের সংযুতি, যা তরলের সংগে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত বাষ্পের সংযুতির সমান, উপরে বর্ণিত p-x চিত্র থেকে জানা যায়। কিন্তু পাতনক্রিয়া ঘটানো হয় নির্দিষ্ট চাপে, সাধারণত 1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে। এই অবস্থায় তরলের সংযুতির সংগে স্ফুটনাংকের (T) পরিবর্তন ঘটে। যে কোন উষ্ণতায় তরলদশার ও বাষ্পদশার সংযুতি কিরূপ হবে তা সমচাপীয় T-x চিত্র থেকে বোঝা যাবে। উদ্বায়ী তরলের স্ফুটনাংক কম হয়। সুতরাং যে তরলের বাষ্পচাপ বেশি তার স্ফুটনাংক কম হবে, কেননা বাষ্পদশায় উদ্বায়ী তরলের বাষ্প বেশি থাকে। কম উদ্বায়ী তরলের স্ফুটনাংক অপেক্ষাকৃত বেশি হবে। এ-থেকে বোঝা যায় যে সমতাপীয় p-x ও সমচাপীয় T-x চিত্র পরস্পরের বিপরীত হবে। পূর্বে বর্ণিত তিনপ্রকার মিশ্রণের পাতন নিচে পৃথক পৃথক ভাবে বর্ণনা করা হল।

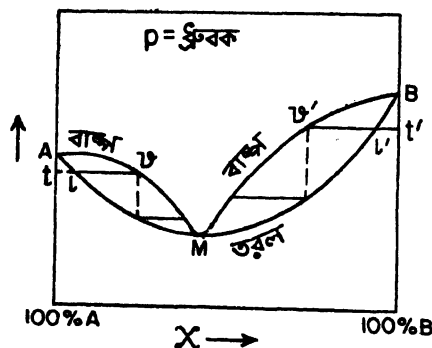
(i) স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পায় : দুটি তরলের মিশ্রণের বিভিন্ন সংযুতিতে বিভিন্ন স্ফুটনাংক লক্ষিত হয়। বিশুদ্ধ A থেকে বিশুদ্ধ B পর্যন্ত সংযুতির ক্রমশ পরিবর্তনের ফলে মিশ্রণের স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পায় (এক্ষেত্রে A-কে অধিক এবং B-কে কম উদ্বায়ী তরল হিসেবে কল্পনা করা হয়েছে)। এই ধরনের তরলজোড়ের তরলদশার সংযুতি এবং সাম্যাবস্থায় অবস্থিত বাষ্পদশার সংযুতি (7·11) নং চিত্রে দেখানো হল। বাষ্পদশার সংযুতি নির্দেশক লেখ তরলদশার সংযুতি নির্দেশক লেখের উপরে থাকে। উল্লেখ্য p-x চিত্রে লেখদ্বয়ের অবস্থান বিপরীত হয়।

চিত্র 7·11. স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পায় এমন মণ্ডলের T-x চিত্র

পাতিত অংশের সংযুতি প্রকৃতপক্ষে বাষ্পের সংযুতি, কারণ বাষ্পকে ঘনীভূত করেই পাতিত অংশ পাওয়া যায়। ধরা যাক l দ্বারা নির্দেশিত সংযুতিবিশিষ্ট তরলজোড়ের (A ও B) স্ফুটনাংক নির্দিষ্ট চাপে t°। এই উষ্ণতায় তরলজোড়ের স্ফুটন ঘটবে এবং বাষ্পের সংযুতি নির্দেশিত হবে v দ্বারা। স্পষ্টতই বাষ্পে অর্থাৎ পাতিত অংশে অধিক উদ্বায়ী A-এর পরিমাণ বেশি হবে। অবশিষ্ট তরলে B-এর পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে, ফলে মিশ্রণের স্ফুটনাংকও বৃদ্ধি পাবে। স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পেতে পেতে t'° পর্যন্ত হবে। এই উষ্ণতায় l' দ্বারা নির্দেশিত সংযুতিবিশিষ্ট তরলমিশ্রণ থেকে প্রাপ্ত বাষ্পের সংযুতি v', অর্থাৎ l দ্বারা নির্দেশিত হবে। সুতরাং এই উষ্ণতায় বাষ্পের সংযুতি মূল মিশ্রণের তরলদশার সংযুতির সমান হবে। ফলত সম্পূর্ণ তরল এই উষ্ণতায় বাষ্পীভূত হবে। মণ্ডল থেকে ক্রমশ বাষ্প সরিয়ে নেওয়ার ফলে সাম্যাবস্থা বিনষ্ট হয়, ফলে তরলদশার সংযুতি l থেকে সরে সরে বিশুদ্ধ B পর্যন্ত যায়।

প্রকৃত পাতনক্রিয়ায় বাষ্পকে অংশকারী কলমের (fractionating column) মধ্যে চালনা করা হয় এবং বেশ কয়েক অংশে পাতিত তরলকে

ত্যাগ করা হয়। প্রারম্ভিক অবস্থায় পাতিত অংশের সংযুতি v-এর খুব কাছাকাছি হবে, ধরা যাক v_1 হবে। এই অংশে A-এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেড়ে যাবে। পরবর্তী অংশগুলিতে A-এর পরিমাণ প্রারম্ভিক অংশে A-এর পরিমাণের চেয়ে কম হবে। অবশিষ্ট তরলে B-এর মাত্রা এবং স্বভাবতই তার স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পাবে। প্রারম্ভিক অংশকে পুনরায় আংশিকভাবে পাতিত করলে পাতিত অংশে A-এর আপেক্ষিক পরিমাণ আরও বেড়ে যাবে। এই অবস্থায় তরলের সংযুতি l_1 এবং বাষ্পের সংযুতি v_2। এইভাবে প্রতিবারের প্রারম্ভিক অংশ নিয়ে পুনর্বার আংশিক পাতনক্রিয়া ঘটাতে থাকলে শেষপর্যন্ত কিছু পরিমাণ বিশুদ্ধ A পাওয়া যাবে। বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে প্রথম পাতনের অবশিষ্টাংশের পুনঃপাতন দ্বারা।

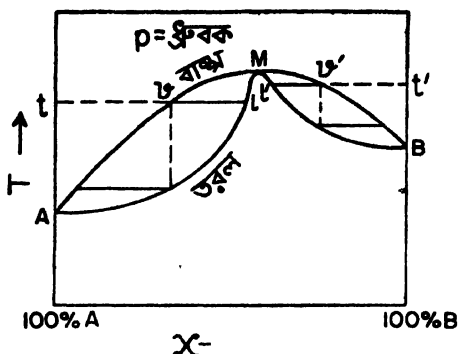
রসায়নাগারে সাধারণত একটি লম্বা কাচনলকে অংশকারী কলম হিসেবে ব্যবহার করা হয়। এর মধ্যে থাকে কাচের টুকরো। এই নলটিকে পাতন-ফ্লাস্কের মুখে খাড়াভাবে লাগিয়ে দেওয়া হয়। পাতন-ফ্লাস্কের তরলের স্ফুটন ঘটলে বাষ্প উপরের দিকে উঠতে থাকে এবং সেই বাষ্পের উষ্ণতা ক্রমশ কমতে থাকে। A ও B-এর মিশ্রণে A-এর স্ফুটনাংক কম হওয়ায় কলমের মধ্যে প্রথমদিকে বেশি পরিমাণে B তরলীভূত হতে থাকবে। অবশিষ্ট বাষ্প উপরের দিকে উঠে আরও ঠাণ্ডা হয়। এইভাবে অংশকারী কলমের যে অংশে উষ্ণতা A-এর স্ফুটনাংকের খুব কাছাকাছি সেই অংশে বাষ্পে প্রায় বিশুদ্ধ A থাকে। এই বাষ্পকে তরলীভূত করা হয়। এই তরলে প্রকৃতপক্ষে বিশুদ্ধ A থাকে।

(ii) **সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক** (Minimum boiling point) :

চিত্র 7·12. সর্বনিম্ন স্ফুটনাংকবিশিষ্ট মণ্ডলের *T-x* চিত্র

সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের ক্ষেত্রে কয়েকটি মণ্ডলে নির্দিষ্ট সংযুতিতে একটি সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক পাওয়া যায়। মিশ্রণের মধ্যে A ও B-এর যে অনুপাতে এই সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক পাওয়া যায় তা নির্দিষ্ট চাপে নির্দিষ্ট থাকে। এইসকল মণ্ডলের T-x চিত্র (7·12) নং চিত্রের অনুরূপ হয়। M বিন্দুটি সর্বনিম্ন স্ফুটনাংক নির্দেশক। লক্ষণীয় যে T-x চিত্রটি AM এবং BM এই দুই ভাগে বিভক্ত। প্রতিটি ভাগ প্রথম প্রকারের মিশ্রণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত T-x লেখের অনুরূপ। t উষ্ণতায় তরলে A-এর ভাগ যদি বেশি হয় (l বিন্দু) তাহলে বাষ্পে B-এর আপেক্ষিক পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে (v বিন্দু)। এই বাষ্পকে ঘনীভূত করে পুনঃপাতিত করলে পাতিত অংশে B-এর আপেক্ষিক পরিমাণ আরও বৃদ্ধি পাবে। পুনঃপাতনের সময়ে লক্ষ্য করা যায় যে মিশ্রণের স্ফুটনাংক কমে যায়। এইভাবে অগ্রসর হয়ে শেষপর্যন্ত M বিন্দুতে উপনীত হওয়া যায়। M বিন্দুতে তরলমিশ্রণ অপরিবর্তিত সংযুতিতে পাতিত হয়। সুতরাং আংশিক পাতনক্রিয়া দ্বারা M বিন্দুর সংযুতিবিশিষ্ট মিশ্রণকে A থেকে পৃথক করা যাবে। l বিন্দুতে পাতনের পরে অবশিষ্ট মিশ্রণে A-এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেড়ে যায়, ফলে তার স্ফুটনাংক বেড়ে যায়। এই অবশিষ্টের স্ফুটনাংক যখন A বিন্দুতে পৌঁছায় তখন বিশুদ্ধ A পাওয়া যায়। মিশ্রণে অতিরিক্ত পরিমাণ B থাকলে স্ফুটনাংক t'-এ তরলের ও বাষ্পের সংযুতি নির্দেশ করে যথাক্রমে l' ও v' বিন্দু। t উষ্ণতায় যেরূপ হয় এক্ষেত্রেও সেইরূপ ঘটে। অবশিষ্ট তরলের স্ফুটনাংক বাড়তে বাড়তে B বিন্দুতে উপনীত হলে বিশুদ্ধ B পাওয়া যায়। অন্যদিকে পুনঃপাতন ক্রিয়া দ্বারা M বিন্দুর সংযুতিবিশিষ্ট মিশ্রণ পাওয়া যায়।

যেসকল তরলমিশ্রণ নির্দিষ্ট চাপে ও স্থির উষ্ণতায় অপরিবর্তিত সংযুতিতে পাতিত হয় তাদের বলা হয় **স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণ** (constant boiling mixture) বা **অ্যাজিওট্রোপীয় মিশ্রণ** (azeotropic mixture)। সর্বনিম্ন স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণের উদাহরণ হল—প্রমাণ চাপে 8·43 গ্রাম জল ও 91·57 গ্রাম ইথাইল অ্যালকোহলের মিশ্রণের স্ফুটনাংক 70·4°C।

(iii) **সর্বোচ্চ স্ফুটনাংক** (Maximum boiling point)**:** যেসকল তরলজোড়ের নির্দিষ্ট সংযুতিতে স্ফুটনাংক সর্বোচ্চ হয় তাদের T-x চিত্র (7·13) নং চিত্রের অনুরূপ হয়। সর্বনিম্ন স্ফুটনাংকবিশিষ্ট তরল-জোড়ের ন্যায় এক্ষেত্রেও দেখা যাচ্ছে যে আংশিক পাতন দ্বারা মিশ্রণ থেকে

বিশুদ্ধ A এবং অ্যাজিওট্রোপ M অথবা বিশুদ্ধ B এবং অ্যাজিওট্রোপ M পৃথক করা যায়। যেমন তরলের সংযুতি t উষ্ণতায় l হলে, পাতিত

চিত্র 7·13. সর্বোচ্চ স্ফুটনাংকবিশিষ্ট মণ্ডলের T-x চিত্র

অংশের সংযুতি হবে v। পাতিত অংশে স্বভাবতই A-এর পরিমাণ বেশি হবে এবং এর স্ফুটনাংক t অপেক্ষা কম হবে। পুনঃপাতন দ্বারা শেষপর্যন্ত A পাওয়া যাবে। অবশিষ্ট অংশের স্ফুটনাংক ক্রমশ বৃদ্ধি পায় এবং যখন উষ্ণতা M বিন্দুর উষ্ণতায় পৌঁছায় তখন অপরিবর্তিত সংযুতিতে অ্যাজিওট্রোপ M পাতিত হয়। অপরপক্ষে t' উষ্ণতায় তরলের সংযুতি l' হলে পাতিত অংশের সংযুতি হয় v' এবং পাতিত অংশের পুনঃপাতন দ্বারা শেষপর্যন্ত B পাওয়া যায়। সর্বোচ্চ স্ফুটনাংকী মিশ্রণের উদাহরণস্বরূপ প্রমাণ চাপে 79·78 গ্রাম জল ও 20·22 গ্রাম HCl-এর মিশ্রণের উল্লেখ করা যায়। এই মিশ্রণের স্ফুটনাংক 108·58°C।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (Partially miscible liquid pairs) **:** এই ধরনের মণ্ডলে স্থিত দুটি তরল (A ও B) একে অপরের সংগে আংশিক মিশ্রণযোগ্য। বস্তুতপক্ষে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় A-এর মধ্যে B-এর দ্রাব্যতা এবং B-এর মধ্যে A-এর দ্রাব্যতা নির্দিষ্ট থাকে। ফলে তরলজোড়ে B-এর পরিমাণ নির্দিষ্ট সীমার কম হলে B সম্পূর্ণভাবে A-এর মধ্যে দ্রবণীয় হবে এবং A-এর মধ্যে B-এর দ্রবণ পাওয়া যাবে। বিপরীত ভাবে A-এর পরিমাণ নির্দিষ্ট সীমার কম হলে B-এর মধ্যে A-এর দ্রবণ পাওয়া যাবে। কিন্তু যদি A ও B উভয়েরই পরিমাণ নির্দিষ্ট সীমার অতিরিক্ত হয় তাহলে দুটি তরলস্তরের সৃষ্টি হয়, একটিতে A-এর মধ্যে B-এর

দ্রবণ এবং অপরটিতে B-এর মধ্যে A-এর দ্রবণ থাকে। এই দুটি দ্রবণকে **অনুবদ্ধ দ্রবণ** (conjugate solution) বলা হয়। দুটি তরলস্তরের কোনটিতেই বিশুদ্ধ A বা বিশুদ্ধ B থাকে না। উষ্ণতার পরিবর্তন ঘটালে A ও B-এর পারস্পরিক দ্রাব্যতারও পরিবর্তন ঘটে। কোন ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা উষ্ণতার সংগে বৃদ্ধি পায়, আবার কোন ক্ষেত্রে হ্রাস পায়।

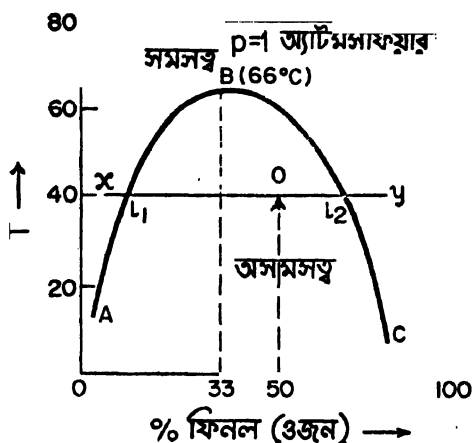
এই ধরনের তরলজোড়ের কয়েকটির ক্ষেত্রে দেখা যায় উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে সংগে পারস্পারিক দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পেতে পেতে এমন একটি সর্বোচ্চ উষ্ণতায় উপনীত হয় যার উপরে তরল দুটি সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য হয় এবং দুটি পৃথক তরলস্তরের অস্তিত্ব বিলুপ্ত হয়। এই উষ্ণতাকে **সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা** (critical solution temperature) বা **সর্বোচ্চ ক্রান্তিবিলয়ন উষ্ণতা** (upper consolute temperature) বলা হয়। এরূপ মণ্ডলের উদাহরণ—ফিনল-জল, অ্যানিলিন-হেক্সেন, অ্যানিলিন-জল, মিথাইল অ্যালকোহল-সাইক্লোহেক্সেন প্রভৃতি।

কতকগুলি তরলজোড়ের ক্ষেত্রে সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা হয় সর্বনিম্ন। এরূপ মণ্ডলের উদাহরণ—ট্রাইইথাইল অ্যামিন-জল ; প্যারালডিহাইড-জল প্রভৃতি।

কতকগুলি তরলজোড়ের ক্ষেত্রে একই সংগে সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা পাওয়া যায়। এরূপ মণ্ডলের উদাহরণ—নিকোটিন-জল, গ্লিসেরল-*m*-টলুইডিন প্রভৃতি।

ফিনল-জল মণ্ডল : (7·14) নং চিত্রে প্রমাণ চাপে ফিনল ও জলের পারস্পারিক দ্রাব্যতা দেখানো হল। জলের মধ্যে অল্প পরিমাণে ফিনল যোগ করতে থাকলে এবং উষ্ণতা বাড়াতে থাকলে, জলে ফিনলের দ্রাব্যতা AB রেখা দ্বারা নির্দেশিত হয়। আবার ফিনলে অল্প অল্প জল মেশাতে থাকলে এবং উষ্ণতা ক্রমশ বাড়াতে থাকলে ফিনলে জলের দ্রাব্যতা CB রেখা দ্বারা নির্দেশিত হয়। দুটি রেখা B বিন্দুতে মিলিত হওয়ায় দেখা যাচ্ছে যে এই উষ্ণতার উর্ধ্বে দ্রাব্যতা-লেখের অস্তিত্ব নেই, ফলে এই উষ্ণতার উর্ধ্বে তরলদ্বয় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হবে। B বিন্দুর উষ্ণতা $66°C$। এই উষ্ণতায় তরল-জোড়ের সংযুতি হল 33% ফিনল ও 67% জল। $66°C$ এই মণ্ডলের সর্বোচ্চ সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জল নিয়ে তার মধ্যে অল্প অল্প ফিনল যোগ করে নাড়তে থাকলে যা ঘটবে তা xy রেখা দ্বারা বোঝানো যায়। মিশ্রণে ফিনলের পরিমাণ l_1-এর চেয়ে কম হলে (যেমন x বিন্দুতে) ফিনল জলে সম্পূর্ণ

দ্রবীভূত হবে। l_1 বিন্দুতে দ্বিতীয় তরল স্তরের আবির্ভাব ঘটবে। এরপর যুক্ত ফিনল অনুবন্ধ দ্রবণ তৈরী করবে যতক্ষণ না মিশ্রণের সংযুতি l_2 বিন্দুতে উপনীত হয়। l_2 বিন্দুতে দুটি তরলস্তরের পৃথক অস্তিত্ব শেষ হয় এবং এই বিন্দু অতিক্রান্ত হলে কেবলমাত্র জলের ফিনলীয় দ্রবণ পাওয়া যায়। অতএব

চিত্র 7.14. ফিনল-জল মণ্ডল

দেখা যাচ্ছে যে শুরু থেকে l_1 এবং l_2 থেকে শেষপর্যন্ত মণ্ডলটি একদশাবিশিষ্ট এবং l_1 থেকে l_2 পর্যন্ত মণ্ডলটি দুইদশাবিশিষ্ট হবে। l_1 থেকে l_2 পর্যন্ত দুটি দশা অবশ্যই সাম্যাবস্থায় থাকে।

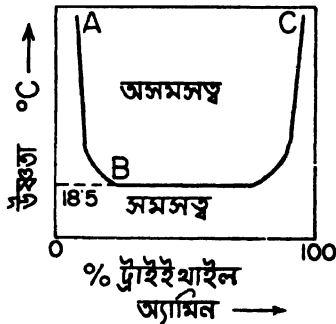
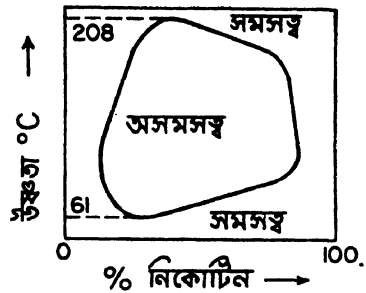
ওজনের দিক থেকে 50-50 ফিনল-জল মিশ্রণ নেড়ে রেখে দিলে (নির্দিষ্ট উষ্ণতায়) দুটি অনুবন্ধ দ্রবণ সৃষ্ট হয় এবং তারা সাম্যাবস্থায় থাকে। দুটি দ্রবণের পারস্পরিক পরিমাণ (জলীয় দ্রবণ : ফিনলীয় দ্রবণ) হবে ol_2/ol_1।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতা পরিমাপের সময়ে চাপ নির্দিষ্ট রাখা হয়। ফলে একটি নিষেধ প্রযুক্ত হওয়ায় এক্ষেত্রে দশানিয়ম দাঁড়াবে,

$$F = C - P + 1\text{।}$$

B-এর উপরে দ্রবণ সমসত্ত্ব হওয়ায় ($C=2$, $P=1$), F হবে 2। এই অঞ্চলে মণ্ডলকে অনুধাবন করতে হলে উষ্ণতা ও গাঢ়ত্ব দুইই জানতে হবে। ABC রেখা দ্বারা আবদ্ধ অঞ্চলে মণ্ডলটি দুইদশাবিশিষ্ট হওয়ায়, $F=1$ হবে। মণ্ডলের এরূপ অবস্থায় একটিমাত্র পরিবর্তনীয় উপাদান নির্দিষ্ট রাখলেই মণ্ডলকে

অনুধাবন করা যায়। B বিন্দুতে দুটি দ্রবণের সংযুতি একই হবে, অর্থাৎ এই বিন্দুতে অতিরিক্ত আরও একটি নিষেধ প্রযুক্ত হবে। দশানিয়ম দাঁড়াবে $F=C-P=2-2=0$। সুতরাং সর্বোচ্চ সন্ধি দ্রবণ বিন্দু একটি অপরিবর্তনীয় বিন্দু। এই বিন্দুতে মণ্ডলের উষ্ণতা ও সংযুতি দুইই নির্দিষ্ট থাকে।

জল - ট্রাইইথাইল অ্যামিন ও জল-নিকোটিন মণ্ডল: এই দুটি মণ্ডলের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় T-x চিত্র (7·15) ও (7·16) নং চিত্রে দেখানো হল।

চিত্র 7·15. জল - ট্রাইইথাইল অ্যামিন মণ্ডল

চিত্র 7·16. জল-নিকোটিন মণ্ডল

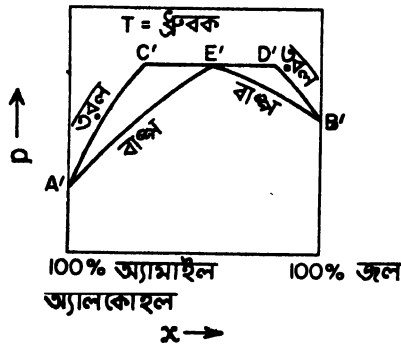
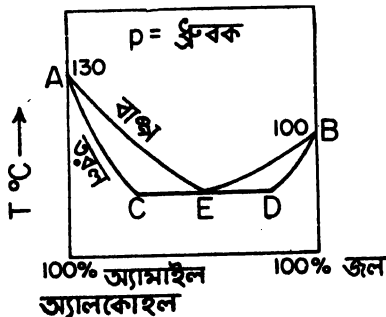
জল - ট্রাইইথাইল অ্যামিন মণ্ডলে একটি সর্বনিম্ন ক্রান্তিবিলয়ন উষ্ণতা ($18{\cdot}5°C$) পাওয়া যায়। এই উষ্ণতার নিচে তরলদ্বয় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য ($F=2$)। ABC অঞ্চল দ্বারা আবদ্ধ অঞ্চলে মণ্ডল দুইদশাবিশিষ্ট ($F=1$)। ক্রান্তিবিলয়ন বিন্দু অপরিবর্তনীয় ($F=0$)।

জল-নিকোটিন মণ্ডলে সর্বোচ্চ ও সর্বনিম্ন ক্রান্তিবিলয়ন বিন্দু পাওয়া যায়। সর্বোচ্চ উষ্ণতা $208°C$ এবং সর্বনিম্ন উষ্ণতা $61°C$। লেখ দ্বারা আবদ্ধ অঞ্চলে মণ্ডলটি দুইদশাবিশিষ্ট এবং তার বাইরে মণ্ডলটি একদশাবিশিষ্ট।

সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা মণ্ডলে উপস্থিত অশুদ্ধি দ্বারা বিশেষভাবে প্রভাবিত হয়। ফিনল-জল মণ্ডলে সামান্য ন্যাফথালিন যোগ করলে সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা প্রায় $20°C$ বেড়ে যায় (ন্যাফথালিন গাঢ়ত্ব $=0{\cdot}1M$)। সাধারণত অশুদ্ধি যদি একটিমাত্র তরলে দ্রবণীয় হয় তাহলে সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা বাড়ে, আর অশুদ্ধি যদি উভয় তরলেই দ্রবণীয় হয় তাহলে এই উষ্ণতা কমে। সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতার পরিবর্তন থেকে কোন তরলে উপস্থিত অশুদ্ধির পরিমাণ নির্ণয় করা যায়।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের বাষ্পচাপ (Vapour pressure of partially miscible liquid pairs) : আংশিকভাবে পরস্পর মিশ্রণযোগ্য দুটি তরল একসংগে মেশালে যখন একটির পরিমাণ অপরটির তুলনায় যথেষ্ট কম হয় তখন বিশুদ্ধ দ্রবণ পাওয়া যায়, কিন্তু দুটি তরলের পরিমাণই যদি খুব বেশি হয় তাহলে অনুবদ্ধ দ্রবণজোড় পাওয়া যাবে, অর্থাৎ মণ্ডলটি দুই তরলদশাবিশিষ্ট হবে। যেহেতু প্রতিটি তরল অপর তরলের বাষ্পচাপকে কমিয়ে দেয়, সুতরাং অনুবদ্ধ দ্রবণের বাষ্পচাপ দুটি উপাদানের বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপের সমষ্টির চেয়ে কম হবে।

অ্যামাইল অ্যালকোহল-জল তরলজোড়ের নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পচাপ-

চিত্র 7·17. অ্যামাইল অ্যালকোহল - জল মণ্ডলের *p-x* চিত্র

সংযুতি (*p-x*) এবং নির্দিষ্ট চাপে স্ফুটনাংক-সংযুতি (*T-x*) চিত্র

চিত্র 7·18. অ্যামাইল অ্যালকোহল - জল মণ্ডলের *T-x* চিত্র

যথাক্রমে (7·17) ও (7·18) নং চিত্রে দেওয়া হল। বিশুদ্ধ অ্যামাইল অ্যালকোহল ও বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ যথাক্রমে A′ ও B′। অ্যামাইল অ্যালকোহলে অল্প অল্প জল যোগ করলে প্রথমে অ্যামাইল অ্যালকোহলে জলের দ্রবণ পাওয়া যায় এবং বাষ্পচাপ A′C′ রেখা বরাবর বৃদ্ধি পেতে থাকে। C'-এর পরে মণ্ডল দুই তরলদশাবিশিষ্ট হয় এবং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পচাপ ধ্রুবক হয়, কারণ এই অবস্থায় মণ্ডলে দশা থাকে তিনটি (দুটি তরল এবং একটি বাষ্প), ফলে $F=2-3+2=1$ হয়, অর্থাৎ একটি পরিবর্তনশীল উপাদানকে নির্দিষ্ট করলেই মণ্ডলটি নির্দিষ্ট হয়। D' পর্যন্ত অনুবন্ধ দ্রবণ পাওয়া যায়। তারপরে মণ্ডলে থাকে অ্যামাইল অ্যালকোহলের দ্রবণ এবং বাষ্পচাপ D′B′ রেখা বরাবর হ্রাস পেতে থাকে। বাষ্পের সংযুতিনির্দেশক রেখাদ্বয় হল A′E′ এবং B′E′। স্পষ্টতই C' থেকে D' পর্যন্ত তরলের যে কোন সংযুতিতে বাষ্পের সংযুতি হবে নির্দিষ্ট এবং এই সংযুতিনির্দেশক বিন্দু হল E′।

T-x চিত্রে A এবং B যথাক্রমে অ্যামাইল আলকোহল এবং জলের স্ফুটনাংক। জলের অ্যামাইল অ্যালকোহলীয় দ্রবণের স্ফুটনাংকের পরিবর্তন AC রেখা দ্বারা নির্দেশিত হয়। C থেকে D পর্যন্ত অসমসত্ত্ব মণ্ডলের স্ফুটনাংক নির্দেশিত হয়। বাষ্পচাপ ধ্রুবক থাকায় এই অংশে স্ফুটনাংক নির্দিষ্ট থাকবে। BD অ্যামাইল অ্যালকোহলের জলীয় দ্রবণের স্ফুটনাংকের পরিবর্তন নির্দেশক। বাষ্পের সংযুতিনির্দেশক রেখাদ্বয় হল AE এবং BE। C থেকে D পর্যন্ত মণ্ডল থাকে অসমসত্ত্ব। এই তরলজোড়কে পাতিত করলে পাতিত অংশের সংযুতি E হবে। স্ফুটনাংক হবে নির্দিষ্ট (1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে 95°)। এই স্ফুটনাংক দুটি বিশুদ্ধ তরলের যে কোনটির স্ফুটনাংক অপেক্ষা কম।

দুটি অনুবন্ধ দ্রবণসমন্বিত মণ্ডলকে পাতিত করতে থাকলে তরলের পরিমাণ ক্রমশ কমতে থাকবে। একসময়ে দুটি তরলদশার একটি বিলুপ্ত হবে। তারপরে পাতনক্রিয়া AC এবং AE কিংবা DB এবং DE দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হবে। অবশিষ্ট তরলের সংযুতি যদি C হয় তাহলে AC এবং AE দ্বারা নিয়ন্ত্রিত পাতনক্রিয়ার দ্বারা শেষপর্যন্ত বিশুদ্ধ অ্যামাইল অ্যালকোহল পাওয়া যাবে। যদি অবশিষ্ট তরলের সংযুতি D হয়, তাহলে অনুরূপভাবে বিশুদ্ধ জল পাওয়া যাবে।

সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (Completely immiscible liquid pairs) : এইরূপ তরলজোড়ের উপরে সাম্যাবস্থায় যে

বাষ্প থাকে তার মধ্যে দুটি তরলের অণুই উপস্থিত থাকে। ফলত এই অবস্থায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সম্পূর্ণ বাষ্পচাপ (p) তরল-দুটির নিজস্ব বাষ্পচাপ (p_A ও p_B)-এর সমষ্টির সমান হবে। মিশ্রণের বাষ্পচাপ কখনই দুটি তরলের পারস্পরিক পরিমাণের উপর নির্ভরশীল হবে না।

$$p = p_A + p_B$$

আবার $p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot P$ এবং $p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot P$

অর্থাৎ $\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B}$।

n_A এবং n_B যথাক্রমে তরলদ্বয়ের বাষ্পদশায় গ্রাম অণুর সংখ্যা। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় p_A/p_B নির্দিষ্ট হওয়ায় বাষ্পের সংযুতিও (n_A/n_B) নির্দিষ্ট হবে। বাষ্পদশায় দুটি তরলের পরিমাণ যথাক্রমে w_A এবং w_B হলে পাওয়া যায়,

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{w_A\, m_B}{w_B\, m_A}\text{।}$$

m_A এবং m_B যথাক্রমে তরল দুটির আণবিক ওজন। সুতরাং

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{p_A\, m_A}{p_B\, m_B} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (29)$$

বাষ্পচাপ যখন বহিঃস্থ চাপের সমান হয় তখন তরলের স্ফুটন হয়। সুতরাং সম্পূর্ণ অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের উষ্ণতা ক্রমাগত বাড়াতে থাকলে সম্পূর্ণ বাষ্পচাপ যখন বহিঃস্থ চাপের সমান হবে তখনই মিশ্রণের স্ফুটন হবে। যেহেতু সম্পূর্ণ বাষ্পচাপ দুটি তরলের বাষ্পচাপের সমষ্টি মাত্র, সেই কারণে তরলজোড়ের যে কোনটির বাষ্পচাপ সম্পূর্ণ বাষ্পচাপের চেয়ে কম হবে। ফলত তরলজোড়ের স্ফুটন ঘটবে তরলদ্বয়ের যে কোনটির স্ফুটনাংকের চেয়ে কম উষ্ণতায়। স্ফুটনের সময়ে বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট হওয়ায় পাতিত অংশের সংযুতি হবে নির্দিষ্ট। সুতরাং দুটি তরলকে একসংগে নিয়ে পাতিত করলে স্ফুটন হবে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এবং পাতিত অংশের সংযুতি হবে নির্দিষ্ট, যা পাওয়া যাবে (29) নং সমীকরণ থেকে।

স্টীম পাতন (Steam distillation): উপরে বর্ণিত নীতির প্রয়োগ করা হয় স্টীম পাতনের ক্ষেত্রে। জলের সংগে অমিশ্রণযোগ্য কোন

তরলের মধ্যে স্টীম চালনা করলে তরলটি স্টীমের সংগে বাষ্পীভূত হয়। সেই বাষ্পকে শীতল করে ঠাণ্ডা করলে জল ও তরলের দুটি স্তর পাওয়া যায়। একে স্টীম পাতন বলে। যেসব তরলের স্ফুটনাংক খুব বেশি এবং অধিক উষ্ণতায় যারা বিয়োজিত হয়, অন্যান্য অশুদ্ধি থেকে তাদের পৃথক করার জন্য সাধারণত স্টীম পাতন করা হয়। তরলটি প্রমাণ চাপে $100^\circ C$-এর চেয়ে কম উষ্ণতায় বাষ্পীভূত হয়। পাতিত অংশ থেকে পৃথকীকরণ ফানেলের সাহায্যে জল থেকে তরলকে পৃথক করে নেওয়া যায়। উদাহরণস্বরূপ, প্রমাণ চাপে আয়োডোবেনজিনের স্ফুটনাংক $188^\circ C$ এবং জলের স্ফুটনাংক $100^\circ C$। আয়োডোবেনজিনের স্টীম পাতন ঘটে $98^\circ C$ উষ্ণতায়। এই উষ্ণতায় বাষ্পদশায় দুটি তরলের আংশিক চাপ হল যথাক্রমে $p_{H_2O} = 712$ মি.মি. এবং $p_{C_6H_5I} = 48$ মি.মি.। আয়োডোবেনজিনের আণবিক ওজন 204 হওয়ায় পাতিত অংশে দুটি তরলের পারস্পরিক পরিমাণ হবে

$$\frac{w_{C_6H_5I}}{w_{H_2O}} = \frac{p_{C_6H_5I}\, m_{C_6H_5I}}{p_{H_2O}\, m_{H_2O}} = \frac{48 \times 204}{712 \times 18} = 0{\cdot}764\text{।}$$

দেখা যাচ্ছে যে প্রতি গ্রাম জলের সংগে 0·764 গ্রাম আয়োডোবেনজিন পাতিত হবে। বিপরীতভাবে যদি পাতিত অংশের সংযুতি নির্ণয় করা হয় তাহলে তরলের আণবিক ওজন হিসাব করা যাবে।

বণ্টন সূত্র (Distribution or partition law) : সাম্যাবস্থায় অবস্থিত সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য অথবা অতিসামান্য পরিমাণে মিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের মধ্যে দুটি তরলেই দ্রবণীয় এমন কোন তৃতীয় পদার্থ যোগ করলে দেখা যায় যে ঐ তৃতীয় পদার্থটি দুটি তরলের মধ্যে একটি নির্দিষ্ট অনুপাতে বণ্টিত হয়। এই ঘটনা প্রত্যক্ষ করেন বারথেলোট (M. Berthelot) 1872 সালে। ধরা যাক দুটি তরলে সাধারণ দ্রাবের গাঢ়ত্ব যথাক্রমে c_1 এবং c_2। তাহলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায়,

$$\frac{c_1}{c_2} = \text{ধ্রুবক} = K \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (30)$$

K ধ্রুবকটি দ্রাবের মোট পরিমাণের উপর নির্ভরশীল নয়। এই সিদ্ধান্তকে বলা হয় **বণ্টন সূত্র**। K-কে বলা হয় **বণ্টন গুণাংক** (distribution coefficient) বা **পার্টিশন গুণাংক** (partition coefficient)। বণ্টন সূত্র প্রভৃত ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। হেনরীর সূত্র প্রকৃতপক্ষে বণ্টন সূত্রেরই

একটি পৃথক রূপ—এখানে গ্যাসের বণ্টন ঘটে তরল ও শূন্যের (vacuum) মধ্যে।

দুটি তরলদশার সহাবস্থানের সময়ে সাম্যাবস্থায় সাধারণ দ্রাবটির রাসায়নিক বিভব (μ) দুটি দশাতে একই হবে। প্রথম দশায়, অর্থাৎ প্রথম তরলে দ্রাবটির রাসায়নিক বিভব ও সক্রিয়তা যথাক্রমে μ_1 ও a_1 এবং দ্বিতীয় দশায়, অর্থাৎ দ্বিতীয় তরলে ঐ রাশিগুলি যথাক্রমে μ_2 ও a_2 হলে,

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT\ln a_1 \text{ এবং } \mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln a_2 \text{ ।}$$

যেহেতু $\mu_1 = \mu_2$, অতএব

$$RT\ln \frac{a_1}{a_2} = \mu_2^\circ - \mu_1^\circ = \text{ধ্রুবক ।}$$

অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায়

$$\frac{a_1}{a_2} = \text{ধ্রুবক ।} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (31)$$

(31) নং সমীকরণই বণ্টন সূত্রের প্রকৃত রূপ। আদর্শ ক্ষেত্রে সক্রিয়তাকে আণবিক ভগ্নাংশ দ্বারা এবং আণবিক ভগ্নাংশকে মোলার বা মোল্যাল গাঢ়ত্ব দ্বারা প্রতিস্থাপিত করা যায়। সুতরাং

$$\frac{x_1}{x_2} = \text{ধ্রুবক,}$$

অথবা
$$\frac{c_1}{c_2} = \text{ধ্রুবক ।} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (32)$$

x এবং c যথাক্রমে আণবিক ভগ্নাংশ এবং মোলার বা মোল্যাল গাঢ়ত্ব নির্দেশক। আদর্শ আচরণের অর্থ দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্টের সূত্র প্রযোজ্য হবে। জানা আছে যে রাউল্টের সূত্র কেবলমাত্র লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। সুতরাং বণ্টন সূত্রও লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হবে, অর্থাৎ দ্রাবের গাঢ়ত্ব উভয় দশাতেই যথেষ্ট কম হতে হবে।

যেসকল দ্রাব দুটি তরলদশাতেই প্রমাণ অণু (অবিয়োজিত অথবা যুক্ত নয় এমন) হিসাবে অবস্থান করে তাদের ক্ষেত্রে, এমনকি মোটামুটি বেশি গাঢ়ত্বেও বণ্টন সূত্র প্রযোজ্য হয়। নিচে কয়েকটি ফলাফল লিপিবদ্ধ করা হল।

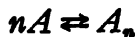
তালিকা 7·2. বণ্টন গুণাংক (গাঢ়ত্ব মোলার এককে)—সাধারণ উষ্ণতায়

জল (1) ও বেনজিনে (2) $HgCl_2$-এর বণ্টন		CCl_4 (1) ও জলে (2) I_2-এর বণ্টন		জল (1) ও ক্লোরোফর্মে (2) SO_2-এর বণ্টন	
c_1	c_1/c_2	c_1	c_1/c_2	c_1	c_1/c_2
0·001	11·97	0·02	8·51	0·1	1·20
0·005	12·31	0·04	85·2	0·2	1·06
0·01	12·73	0·06	85·4	0·4	0·98
0·015	13·16	0·08	86·0	0·7	0·94
0·025	14·01	0·10	87·5	1·1	0·92

বণ্টন সূত্র প্রয়োগের ক্ষেত্রে দুটি তরলে সাধারণ দ্রাবের অণুসমূহের অবস্থা একই প্রকার হওয়া প্রয়োজন। নার্ন্‌স্ট্‌ (W. Nernst) 1891 সালে প্রথম দেখান যে যদি দুটি তরলে (অমিশ্রণযোগ্য) দ্রাব অণুসমূহের আণবিক ওজন বা আণবিক গঠন একই না হয়, তাহলে বণ্টন সূত্র প্রযোজ্য হবে না। দুটি তরলে উপস্থিত একই ধরনের দ্রাব অণুসমূহের সম্পর্কেই কেবলমাত্র এই সূত্র প্রয়োগ করা চলে। এই কারণে এই সূত্রকে **নার্ন্‌স্টের বণ্টন সূত্র** বলা হয়ে থাকে। ধরা যাক, দুটি তরল স্তরে দ্রাব অণুসমূহের বিয়োজন বা সংযোজন অংক যথাক্রমে α_1 ও α_2। তাহলে অবিকৃত অণুর ভগ্নাংশ হবে যথাক্রমে $1-\alpha_1$ ও $1-\alpha_2$। যদি দুটি স্তরে গাঢ়ত্ব যথাক্রমে c_1 ও c_2 হয়, তাহলে নার্ন্‌স্টের মতানুসারে হবে

$$\frac{(1-\alpha_1)c_1}{(1-\alpha_2)c_2} = \text{ধ্রুবক} = K \qquad \cdots \qquad (33)$$

ধরা যাক, 1 নম্বর তরলে দ্রাব অণুসমূহ স্বাভাবিক অণুর আকারে আছে এবং 2 নম্বর তরলে এই অণুসমূহ সংযুক্ত অবস্থায় আছে। অর্থাৎ দ্রাব A-এর ক্ষেত্রে

$$nA \rightleftharpoons A_n$$

n সংখ্যক স্বাভাবিক অণুর সংযুক্তির ফলে উৎপন্ন হয় একটি A_n অণু।

দ্বিতীয় স্তরে c_2 দ্রাবের মোট গাঢ়ত্ব এবং α সংযোজন অংক হলে সংযুক্ত অণুর গাঢ়ত্ব হবে $\alpha c_2/n$। ভরপ্রভাব সূত্র প্রয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$\frac{\alpha c_2}{n(1-\alpha)^n c^n} = k = \text{সাম্যধ্রুবক} \tag{34}$$

স্বাভাবিক অণুর ক্ষেত্রে বণ্টনসূত্র প্রযোজ্য হওয়ায়

$$K = \frac{c_1}{(1-\alpha)c_2} = \frac{c_1}{\sqrt[n]{\alpha c_2/kn}} \tag{35}$$

যদি 2 নম্বর তরলে সব অণুই সংযুক্ত অবস্থায় থাকে তাহলে $\alpha = 1$ হবে। পরন্তু k এবং n ধ্রুবক হওয়ায়

$$\frac{}{\sqrt[n]{c}} = \text{ধ্রুবক} \tag{36}$$

(36) নং সমীকরণ অনুসারে n-এর আসন্ন মান নির্ণয় করা সম্ভব। উদাহরণ-স্বরূপ জল (1) ও বেনজিনের (2) মধ্যে বেনজোয়েক অ্যাসিডের বণ্টনের ক্ষেত্রে $6°C$ উষ্ণতায় যেসব তথ্য পাওয়া যায় তাতে দেখা যায় যে $c_1/\sqrt{c_2}$ ধ্রুবক হয়। এ-থেকে বোঝা যায় যে বেনজোয়েক অ্যাসিড বেনজিন দ্রবণে প্রায় সম্পূর্ণত ডাইমার (দুটি স্বাভাবিক অণুর সংযুক্ত অবস্থা) হিসাবে থাকে।

গাঢ়ত্ব মোলার এককে প্রকাশ করলে নিম্নোক্ত ফলাফল পাওয়া যায় :

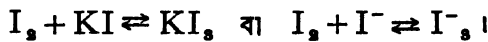
c_1	0·00329	0·00579	0·00749	0·0114
c_2	0·0156	0·0495	0·0835	0·195
c_1/c_2	0·210	0·117	0·089	0·058
$c_1/\sqrt{c_2}$	0·0263	0·0262	0·0259	0·0258

সাম্যাবস্থা অনুধাবন (Study of equilibria) : $X + Y = XY$। এই সাম্যের ক্ষেত্রে X, Y এবং XY যদি 1 নম্বর তরলে দ্রবণীয় হয় এবং 1 নম্বর তরলের সংগে অমিশ্রণযোগ্য 2 নম্বর তরলে একটিমাত্র বিক্রিয়ক, ধরা যাক X, দ্রবণীয় এবং বাকীগুলি অদ্রবণীয় হয়, তাহলে বণ্টন পরিমাপের সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয় করা যায়। K যদি দুটি তরলে X-এর পার্টিশন গুণাংক

হয় তাহলে $K=C_{X_1}/C_{X_2}$ হবে। 2 নম্বর তরলে X-এর গাঢ়ত্ব সরাসরি মেপে নিলে 1 নম্বর তরলে X-এর গাঢ়ত্ব এই সম্পর্ক থেকে হিসাব করা যাবে, $C_{X_1}=C_{X_2}K$। 1 নম্বর তরলে X-এর মোট গাঢ়ত্ব C মোলার হলে, যুক্ত X অর্থাৎ XY-এর গাঢ়ত্ব হবে $C-C_{X_2}K$। 1 নম্বর তরলে Y-এর মোট গাঢ়ত্ব C_Y হলে মুক্ত Y-এর গাঢ়ত্ব হবে, মোট $Y-$ যুক্ত Y $=C_Y-C+C_{X_2}K$। এখন

$$\text{সাম্যধ্রুবক}=\frac{XY\text{ গাঢ়ত্ব}}{X\text{গাঢ়ত্ব}\times Y\text{গাঢ়ত্ব}}=\frac{C-C_{X_2}K}{C_{X_2}K(C_Y-C+C_{X_2}K)} \quad \cdots \quad (37)$$

উদাহরণস্বরূপ ডসনের (H. M. Dawson, 1901) পরীক্ষার উল্লেখ করা যায়। তিনি নিম্নোক্ত সাম্যাবস্থা অনুধাবন করেন জল (1) ও কার্বন ডাই-সালফাইড (2) দ্রাবক নিয়ে।

$$I_2+KI \rightleftharpoons KI_3 \quad \text{বা} \quad I_2+I^- \rightleftharpoons I^-_3\text{।}$$

এই বিক্রিয়া জলে সংঘটিত হয়। I_2-এর বণ্টন ঘটে দুটি দ্রাবকে। I^- অথবা I^-_3 কেবলমাত্র জলে দ্রবণীয়। পরীক্ষার উষ্ণতা ছিল $13{\cdot}5°C$। নিম্নোক্ত উপাত্তসমূহ পরীক্ষা দ্বারা নিরূপিত হয়।

জলীয় স্তরে সমগ্র আয়োডিন গাঢ়ত্ব $=C=0{\cdot}02832$ মোলার এবং KI গাঢ়ত্ব $=C_Y=0{\cdot}125$ মোলার।

CS_2 স্তরে আয়োডিন গাঢ়ত্ব $=C_{X_2}=0{\cdot}1896$ মোলার।

পৃথকভাবে নির্ণীত $K=C_{X_1}/C_{X_2}=1{\cdot}6\times10^{-3}$।

$\therefore \quad C_{X_2}K=3{\cdot}033\times10^{-4}$ মোলার ; $C-C_{X_2}K=28{\cdot}02\times10^{-3}$ মোলার এবং $C_Y-C+C_{X_2}K=96{\cdot}98\times10^{-3}$ মোলার।

$$\therefore \quad \text{সাম্যধ্রুবক}=\frac{C_{I_3^-}}{C_{I_2}C_{I^-}}=\frac{C-C_{X_2}K}{C_{X_2}K(C_Y-C+C_{X_2}K)}$$

$$=\frac{28{\cdot}02\times10^{-3}}{3{\cdot}033\times10^{-4}\times96{\cdot}98\times10^{-3}}=9{\cdot}53\times10^{2}\text{।}$$

দ্রাবক দ্বারা নিষ্কাশন (Solvent extraction)**:** অমিশ্রণযোগ্য বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের মধ্যে দ্রাবের বণ্টনের নীতিকে কাজে লাগানো হয় দ্রাবক দ্বারা নিষ্কাশনে। বিশেষ করে জৈব রসায়নে যৌগসমূহের

পৃথকীকরণ বা অশুদ্ধি অপসারণের জন্য এই পদ্ধতি বহুল ব্যবহৃত হয়। একটি তরলে দ্রবীভূত দ্রাব যদি ঐ তরলের সংগে অমিশ্রণযোগ্য অপর কোন তরলেও দ্রবণীয় হয় তাহলে এই নীতি প্রয়োগ করে প্রথম তরল থেকে দ্রাব নিষ্কাশন করা সম্ভব। নিষ্কাশক হিসাবে ইথার সর্বাধিক ব্যবহৃত হয়। ধরা যাক, জলে একটি জৈব যৌগিক পদার্থ দ্রবীভূত আছে। দ্রবীভূত পদার্থটি ইথারেও দ্রবণীয়। জলীয় দ্রবণে নির্দিষ্ট পরিমাণ ইথার যোগ করে ভালো করে নাড়লে দ্রাবটির কিয়দংশ ইথার মাধ্যমে চলে আসে। কিছুক্ষণ রেখে দিলে দুটি তরল-স্তরের সৃষ্টি হয়। এরপর পৃথকীকরণ ফানেলের সাহায্যে দুটি তরলকে পরস্পরের থেকে পৃথক করা হয়। ইথার স্তর থেকে ইথারকে বাষ্পীভূত করে দ্রাব পাওয়া যায়। ইথারে অদ্রবণীয় এমন কোন অশুদ্ধি জলীয় দ্রবণে থেকে থাকলে তা ইথার স্তরে আসবে না।

ধরা যাক, w গ্রাম দ্রাবসমন্বিত v মিলিলিটার দ্রবণ (প্রথম দশা) নেওয়া হল। এই দ্রবণকে পরপর কয়েকবার প্রতিবারে l মিলিলিটার প্রথম দশার দ্রাবকের সংগে অমিশ্রণযোগ্য কোন দ্রাবক (দ্বিতীয় দশা) দ্বারা নিষ্কাশিত করা হল। প্রথমবার নিষ্কাশিত করার পর প্রথম দশার v মিলিলিটারে w_1 গ্রাম দ্রাব অবশিষ্ট রইল। তাহলে দ্বিতীয় দশার l মিলিলিটারে দ্রাবের পরিমাণ হল $w-w_1$ গ্রাম। দুটি দশার মধ্যে দ্রাবটির বণ্টন গুণাংক K হলে,

$$\frac{w_1/v}{(w-w_1)/l}=K$$

$$\therefore \quad w_1=w\cdot\frac{Kv}{Kv+l}$$

দ্বিতীয়বার নিষ্কাশিত করার পর w_2 গ্রাম দ্রাব অবশিষ্ট থাকলে একই ভাবে পাওয়া যায়,

$$w_2=w_1\frac{Kv}{Kv+l}=w\left(\frac{Kv}{Kv+l}\right)^2 \text{।}$$

সাধারণভাবে n-তম বার নিষ্কাশিত করার পর অবশিষ্ট দ্রাবের পরিমাণ w_n গ্রাম হলে,

$$w_n=w\left(\frac{Kv}{Kv+l}\right)^n \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (38)$$

নিষ্কাশনের মূল উদ্দেশ্য হল w_n-কে সব থেকে কম করা। এই উদ্দেশ্যে l-কে কম রেখে n-কে বাড়িয়ে দেওয়া হয়, অর্থাৎ এক এক বার অল্প পরিমাণ

দ্রাবক ব্যবহার করা হয়, কিন্তু নিষ্কাশনের সংখ্যা বাড়ানো হয়। বিপরীত ভাবে একবারে অধিক দ্রাবক ব্যবহার করলে নিষ্কাশিত দ্রাবের পরিমাণ তুলনামূলকভাবে কম হবে।

উদাহরণস্বরূপ ধরা যাক 0·25 গ্রাম I_2 সমন্বিত এক লিটার জলীয় দ্রবণ নিয়ে 20 মিলিলিটার CCl_4 দ্বারা I_2 নিষ্কাশিত করা হল। জল ও CCl_4-এর মধ্যে I_2-এর বণ্টন গুণাংক পরীক্ষার উষ্ণতায় 0·0117. 20 মি. লি. CCl_4 প্রথমে একবারেই ব্যবহার করা হল। অবশিষ্ট দ্রবণে I_2-এর পরিমাণ w_1 হলে,

$$w_1 = 0{\cdot}25 \times 0{\cdot}0117 \times 1000/(0.0117 \times 1000 + 20)$$
$$= 0{\cdot}0925 \text{ গ্রাম।}$$

দ্বিতীয়বারে 20 মি. লি. CCl_4-কে প্রতিবারে 10 মি. লি. করে ব্যবহার করা হল। অবশিষ্ট দ্রবণে I_2-এর পরিমাণ w_2 হলে,

$$w_2 = 0{\cdot}25\left(\frac{0{\cdot}0117 \times 1000}{0{\cdot}0117 \times 1000 + 10}\right)^2 = 0{\cdot}0727 \text{ গ্রাম।}$$

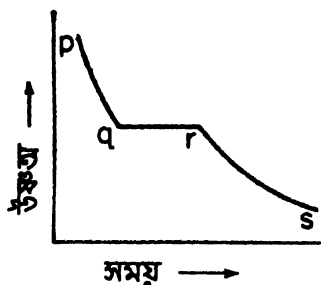
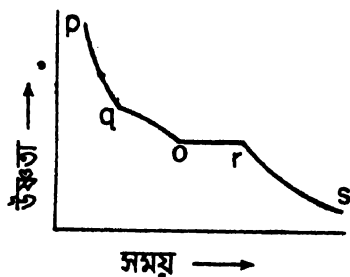
স্পষ্টতই $w_2 < w_1$।

কঠিন-তরল সাম্য (Solid-Liquid Equilibria)

ভূমিকা : কঠিন-তরল সাম্য অনুধাবনের সময়ে কেলাসন বা বিগলনের সাহায্য নেওয়া হয়। এইসব মণ্ডলে বাষ্পদশাকে অনুপস্থিত ধরা হয় এবং চাপের অত্যল্প পরিবর্তনের ফলে সাম্যের কোন পরিবর্তন হয় না বলে মনে করা হয়ে থাকে। সাম্য অনুধাবনের সময়ে বহিঃচাপ স্থির থাকে, ফলে এই ধরনের দ্বিসংঘটক মণ্ডলের ক্ষেত্রে দশা নিয়ম দাঁড়ায় নিচের মত :

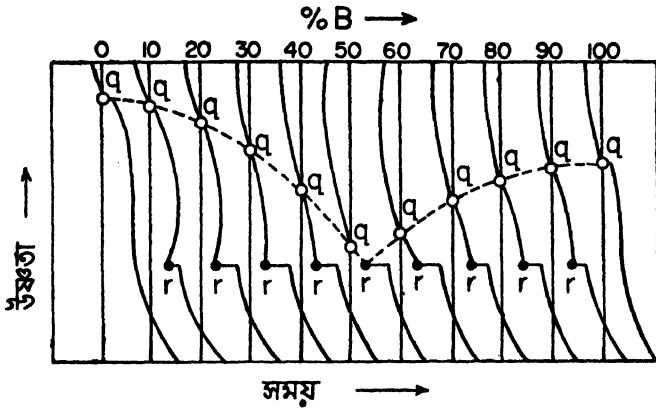
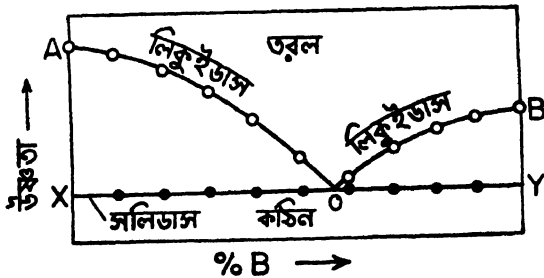
$$F = 2 - P + 1 = 3 - P \text{।}$$

স্বাভাবতই মণ্ডলের এক, দুই বা তিন দশার সহাবস্থান সাম্যের ক্ষেত্রে স্বাতন্ত্র্য-মান হবে যথাক্রমে 2, 1 ও 0। উষ্ণতা ও গাঢ়ত্ব এই দুটি উপাদানই সাম্য অনুধাবনের ক্ষেত্রে প্রয়োজনীয়। এইজন্য উষ্ণতা-গাঢ়ত্ব বা উষ্ণতা-সংযুতি চিত্র অঙ্কিত করা হয় কঠিন-তরল সাম্যের ক্ষেত্রে। সাম্যাবস্থা নির্ণয়ের জন্য কঠিন ও তরল দশায় প্রতিটি উপাদানের গাঢ়ত্ব বা পরিমাণ নির্ণয় করা প্রয়োজন। সাধারণত তাপীয় বিশ্লেষণ (thermal analysis) বা দ্রাব্যতা পরিমাপন দ্বারা এই কাজ সম্পন্ন করা হয়ে থাকে।

তাপীয় বিশ্লেষণ : একটি বিশুদ্ধ পদার্থকে গলিত অবস্থায় নিয়ে ক্রমশ ঠাণ্ডা করলে উষ্ণতা ক্রমশ কমতে থাকে। উষ্ণতা যখন কঠিনের গলনাংকে উপনীত হয় তখন কঠিনীভবন শুরু হয় এবং যতক্ষণ না সম্পূর্ণ তরল কঠিনীভূত হয় ততক্ষণ পর্যন্ত উষ্ণতা স্থির থাকে। সম্পূর্ণ কঠিনীভবনের পর উষ্ণতা আবার ক্রমশ কমতে থাকে। (7.19) নং চিত্রে সময়-উষ্ণতা লেখ দ্বারা এই অবস্থানগুলি বোঝানো হল। *pq* তরলের শীতলীকরণ, *qr* কঠিনীভবন এবং *rs* কঠিনের শীতলীকরণ লেখ। কিন্তু দুটি কঠিনের একটি মিশ্রণের গলিত দ্রবণ নিয়ে ক্রমশ ঠাণ্ডা করলে সময়-উষ্ণতা চিত্র হবে (7.20) নং চিত্রের অনুরূপ। মিশ্রণে যে সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি সেই সংঘটক *q* বিন্দুতে কঠিনাকারে পৃথক হয়, ফলে মিশ্রণের হিমাংক কমতে থাকে যতক্ষণ না মিশ্রণের সংযুতি নির্দিষ্ট হয় (*o* বিন্দু)। অতঃপর দুটি সংঘটকই একত্রে কঠিনে পরিণত হয় এবং উষ্ণতা স্থির থাকে। *r* বিন্দুতে কঠিনীভবন শেষ হবার পর কঠিনের শীতলীকরণ চলবে *rs* রেখা বরাবর। এই চিত্রে প্রথম বাধা *q* বিন্দুতে এবং দ্বিতীয় বাধা *o* বিন্দুতে পাওয়া যায়। নির্দিষ্ট মিশ্রণের ক্ষেত্রে *o* বিন্দুর উষ্ণতা ও সংযুতি নির্দিষ্ট হয়। এই বিন্দুতে দুটি সংঘটকই একত্রে কঠিনে পরিণত হয় এবং এর উষ্ণতা দুটি সংঘটকের যে কোনটির গলনাংক অপেক্ষা কম হয়।

চিত্র 7·19. বিশুদ্ধ পদার্থের শীতলীকরণ

চিত্র 7·20. দুটি পদার্থের মিশ্রণের শীতলীকরণ

q বিন্দুতে যে সংঘটক কঠিন হিসেবে পৃথক হতে শুরু করে, মিশ্রণে তার আপেক্ষিক পরিমাণ থাকে বেশি।

দুটি সংঘটকের (*A* ও *B*) বিভিন্ন আনুপাতিক মিশ্রণ নিয়ে সময়-উষ্ণতা লেখ অঙ্কিত করলে দেখা যায় যে বিশুদ্ধ *A*-এর মধ্যে যত বেশি পরিমাণে

B যোগ করা হয় q বিন্দুর উষ্ণতা ততই নিচে নামতে থাকে, কিন্তু r বিন্দুর উষ্ণতা সবসময়েই সমান থাকে। বিপরীতভাবে বিশুদ্ধ B-এর মধ্যে যত বেশি পরিমাণে A যোগ করা যায় q বিন্দুর উষ্ণতা ততই নিচে নামতে থাকে, কিন্তু r বিন্দুর উষ্ণতা ঠিকই থাকে। বিশুদ্ধ A-এর দিক থেকে q বিন্দুগুলিকে যোগ করে একটি বক্ররেখা (AO) এবং বিশুদ্ধ B-এর দিক থেকে q বিন্দুগুলিকে যোগ করে অপর একটি বক্ররেখা (BO) পাওয়া যায়। এই

চিত্র 7·21. উষ্ণতা-সময় চিত্র থেকে উষ্ণতা-সংযুতি লেখ অঙ্কন প্রণালী

চিত্র 7·22. সরল ইউটেকটিক চিত্র (উষ্ণতা-সংযুতি)

রেখাদ্বয় যে বিন্দুতে পরস্পর মিলিত হয় সেই বিন্দুটি সবগুলি r বিন্দু যোগ করে যে সরলরেখা (XY) উৎপন্ন হয় তার উপরে থাকে (চিত্র নং 7·22)। AO, BO এবং XY রেখাত্রয় মিলে তৈরী হল মণ্ডলের উষ্ণতা-সংযুতি লেখ (চিত্র নং 7·22)। লক্ষণীয় যে AOB-এর উপরের অংশে কেবলমাত্র

তরল (একটি দশা) থাকে। AOX অঞ্চলে থাকে কঠিন A এবং তরল দ্রবণ এবং BOY অঞ্চল থাকে কঠিন B এবং তরল দ্রবণ। XOY-এর নিচে মণ্ডলটি সম্পূর্ণ কঠিন। O বিন্দুতে সহাবস্থান ঘটে তিনটি দশার, কঠিন A, কঠিন B, এবং তরল। স্বভাবতই বিন্দুটি নির্দিষ্ট, কেননা $F=3-3=0$। এই বিন্দুর উষ্ণতা ও সংযুতি নির্দিষ্ট। এই বিন্দুকে বলা হয় **ইউটেকটিক বিন্দু** (eutectic point) এবং এই বিন্দুর সংযুতিবিশিষ্ট দ্রবণকে বলা হয় **ইউটেকটিক দ্রবণ** (eutectic solution)। এই দ্রবণের বৈশিষ্ট্য এই যে, তরল দ্রবণকে ঠাণ্ডা করলে মিশ্রণটি থেকে A ও B কঠিনীভূত হবে, অর্থাৎ এর আচরণ অনেকটা বিশুদ্ধ সংঘটকের মত হবে। XY-এর নিচে সবই কঠিন। এইজন্য XY-কে বলা হয় **সলিডাস** (solidus)। AO বা BO-এর উপরে সবই তরল, এইজন্য এই দুটি রেখাকে বলা হয় **লিকুইডাস** (liquidus)।

দ্রাব্যতা পরিমাপন (Solubility measurement) : ব্যাপক উষ্ণতান্তরে যখন একটি সংঘটক তরলদশা এবং অপরটি কঠিনদশায় থাকে তখন দ্রাব্যতা পরিমাপন দ্বারা সাম্যাবস্থা অনুধাবন করা যায়। সাধারণত লবণসমূহের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে এই পদ্ধতি প্রয়োগ করা হয়ে থাকে। তরলদশায়, একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, লবণের দ্রাব্যতা মাপা হয়। কঠিনদশার সংগে সাম্যাবস্থায় কি পরিমাণ দ্রাব দ্রবণে থাকতে পারে তা পাওয়া যায় দ্রাব্যতা থেকে। বিভিন্ন উষ্ণতায় দ্রাব্যতা পরিমাপ করে উষ্ণতা-সংযুতি চিত্র, অর্থাৎ দশাচিত্র অঙ্কন করা সম্ভব।

কঠিন-তরল দশাবিশিষ্ট দ্বিসংঘটক মণ্ডলসমূহ : এই ধরনের দ্বিসংঘটক মণ্ডলসমূহকে, তরল অবস্থায় সংঘটকদ্বয়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতা এবং তরলদশা থেকে পৃথক হওয়া কঠিনের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে, বিভিন্ন ভাগে ভাগ করা হয়। তরলদশায় সংঘটকদ্বয় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য।

প্রথম প্রকার : তরল দ্রবণ থেকে বিশুদ্ধ কঠিন (A অথবা B) পৃথক হয়।

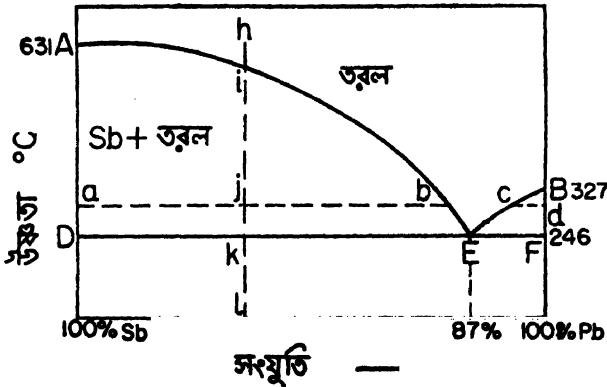
দ্বিতীয় প্রকার : তরল দ্রবণ থেকে যথাযথ গলনাংক (congruent melting point) বিশিষ্ট কঠিন যৌগ পৃথক হয়।

তৃতীয় প্রকার : তরল দ্রবণ থেকে অযথাযথ গলনাংকযুক্ত কঠিন যৌগ পৃথক হয়।

চতুর্থ প্রকার : তরল দ্রবণ থেকে সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পৃথক হয়।

পঞ্চম প্রকার : তরল দ্রবণ থেকে যে কঠিনদ্বয় পৃথক হয় তারা নিজেদের মধ্যে পরস্পর আংশিক মিশ্রণযোগ্য।

উপরে উল্লিখিত পাঁচপ্রকার মণ্ডলসমূহের জন্য পাঁচপ্রকারের বিভিন্ন দশাচিত্র পাওয়া যায়। নিচে বিভিন্ন মণ্ডলের পর্যালোচনার সময়ে ঐসব দশাচিত্রের বর্ণনা করা হল।

অ্যান্টিমনি-লেড মণ্ডল (Sb-Pb System) **:** এটি একটি সরল ইউটেকটিক মণ্ডল। নির্দিষ্ট চাপে এর উষ্ণতা-সংযুতি (7·23) নং চিত্রে প্রদর্শিত হল। এই ধরনের মণ্ডলের বৈশিষ্ট্য এই যে, গলিত তরলমিশ্রণকে

চিত্র 7·23. অ্যান্টিমনি-লেড মণ্ডলের দশাচিত্র

ক্রমাগত শীতল করতে থাকলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি সংঘটক কঠিন আকারে পৃথক হতে শুরু করে এবং তরলদশায় অপর সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বৃদ্ধি পেতে থাকে। সংগে সংগে এই তরলের হিমাংক কমতে থাকে। শেষপর্যন্ত এমন একটি নির্দিষ্ট সংযুতিতে উপনীত হওয়া যায় যখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরলমিশ্রণ সরাসরি সম্পূর্ণ কঠিনে রূপান্তরিত হয়। এই সংযুতিকে বলা হয় ইউটেকটিক সংযুতি। উষ্ণতাকে বলা হয় ইউটেকটিক উষ্ণতা। দশাচিত্রে এই বিন্দুটিকে বলা হয় ইউটেকটিক বিন্দু। দুটি কঠিন ও একটি তরলদশার সাম্যাবস্থান ঘটায় এই বিন্দুর স্বাতন্ত্র্যমান 0। বিন্দুটি নির্দিষ্ট। বিশুদ্ধ অ্যান্টিমনি ও বিশুদ্ধ লেডের গলনাংক যথাক্রমে 631° ও 327°C। বিশুদ্ধ অ্যান্টিমনির মধ্যে লেড যোগ করতে থাকলে মিশ্রণের গলনাংক AE বরাবর

পরিবর্তিত হয়। E হল ইউটেকটিক বিন্দু—সংযুতি 87% লেড ও 13% অ্যান্টিমনি, উষ্ণতা 246°C। লক্ষণীয় যে, বিশুদ্ধ লেড বা বিশুদ্ধ অ্যান্টিমনির গলনাংক অপেক্ষা ইউটেকটিক বিন্দুর উষ্ণতা কম। যে কোন ইউটেকটিক মণ্ডলেই এরূপ ঘটে। বিশুদ্ধ লেডের মধ্যে অ্যান্টিমনি যোগ করতে থাকলে মিশ্রণের গলনাংক BE বরাবর পরিবর্তিত হয়। AE এবং BE রেখাদ্বয় লিকুইডাস। DEF সলিডাস। DEF-এর উষ্ণতার চেয়ে কম উষ্ণতায় মণ্ডল সর্বক্ষেত্রে কঠিন অবস্থায় থাকে। AEB-এর উপরের অঞ্চলে মণ্ডল সম্পর্ণত তরল। AED এবং BEF অঞ্চলে যথাক্রমে কঠিন Sb ও তরল এবং কঠিন Pb ও তরলের সহাবস্থান ঘটে।

h বিন্দুতে অবস্থিত মণ্ডলের উষ্ণতা কমাতে থাকলে i বিন্দুতে প্রথম কঠিন Sb পৃথক হতে শুরু কববে। i বিন্দুর উপরে মণ্ডলটি সম্পূর্ণ তরল, অর্থাৎ একদশাবিশিষ্ট। সুতরাং $F=2$। i বিন্দু থেকে উষ্ণতা কমিয়ে j বিন্দুতে উপনীত হলে দেখা যায় যে পৃথক হওয়া কঠিন Sb-কেলাসের পরিমাণ বেশ বেড়ে যায়। এই সময়ে তরলের সংযুতি নির্দেশিত হয় b বিন্দু দ্বারা। উষ্ণতা কমে ij বরাবর এবং তরলের সংযুতি পরিবর্তিত হয় ib বরাবর। j বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত কঠিন ও তরলের অনুপাত পাওয়া যাবে $bj : aj$ অনুপাত থেকে। উষ্ণতা k বিন্দুতে উপনীত হলে তরলের সংযুতি হবে ইউটেকটিক সংযুতি (E বিন্দু)। h বিন্দুর অবস্থান যদি Pb-এর দিকে, অর্থাৎ BE রেখার উপরের দিকে অবস্থিত হয় তাহলে শীতলীকরণের ফলে উষ্ণতা যখন BE রেখাকে স্পর্শ করে তখন Pb পৃথক হতে শুরু করে। আরও ঠাণ্ডা করতে থাকলে তরলের সংযুতি E বিন্দুর দিকে অগ্রসর হতে থাকবে।

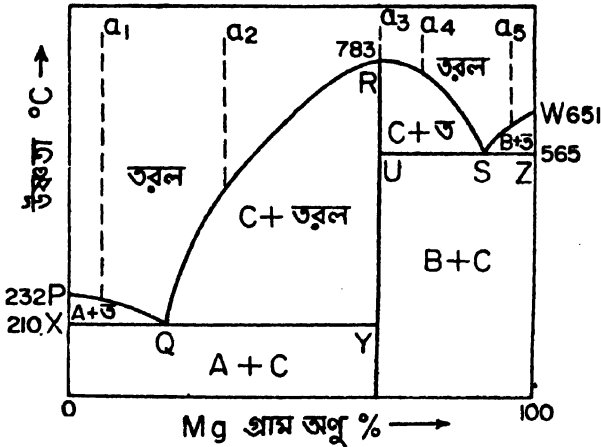
নির্দিষ্ট উষ্ণতায় মণ্ডলে কোন একটি সংঘটক যোগ করলে কি অবস্থা দাঁড়াবে তা অনুধাবন করা যায় ab রেখা দ্বারা। বিশুদ্ধ ও কঠিন Sb-এর মধ্যে Pb যোগ করতে থাকলে মিশ্রণটি অল্প পরিমাণে তরলে পরিণত হবে। তরলের সংযুতি পাওয়া যাবে b বিন্দু থেকে। যুক্ত লেডের পরিমাণ বাড়ালে তরলের পরিমাণ বেড়ে যাবে। যথেষ্ট পরিমাণ লেড যোগ করা হলে, সংযুতি b বিন্দুতে উপনীত হওয়ার সংগে সংগে সমগ্র কঠিনমিশ্রণ তরলে পরিণত হবে এবং তারপর সংযুতি bE বরাবর পরিবর্তিত হবে। বিশুদ্ধ Pb-এর মধ্যে Sb যোগ করার ফল কি হবে তা বোঝা যায় cd থেকে।

Sb-Pb মণ্ডলটির আচরণ আদর্শ প্রকৃতির।

নিচে আরও কয়েকটি সরল ইউটেকটিক মণ্ডলের
উদাহরণ লিপিবদ্ধ করা হল :

প্রথম পদার্থ	গলনাংক	দ্বিতীয় পদার্থ	গলনাংক	ইউটেকটিক
সিলিকন	1412°C	অ্যালুমিনিয়াম	657°C	578°C
বিসমাথ	317°	ক্যাডমিয়াম	268°	146°
পটাসিয়াম ক্লোরাইড	790°	সিলভার ক্লোরাইড	451°	306°
α-সোডিয়াম সালফেট	881°	সোডিয়াম ক্লোরাইড	797°	623°
o-নাইট্রোফিনল	44·1°	p-টলুইডিন	43·3°	15·6°
বেনজিন	5·4°	মিথাইল ক্লোরাইড	−63·5	−79°
d-পাইনিন	−64°	l-পাইনিন	−64°	−120°

টিন-ম্যাগনেশিয়াম মণ্ডল (Sn-Mg System) : Sn-Mg মণ্ডলের বৈশিষ্ট্য এই যে এই মণ্ডলে মধ্যবর্তী স্তরে একটি যথাযথ গলনাংক-

চিত্র 7·24. টিন-ম্যাগনেশিয়াম মণ্ডলের দশাচিত্র

বিশিষ্ট যৌগ (a compound with a congruent melting point) ম্যাগনেশিয়াম স্ট্যানাইড গঠিত হয়। Sn-Mg-এর আণবিক

অনুপাত যখন 1 : 2 তখন মণ্ডলে কেবলমাত্র ম্যাগনেশিয়াম স্ট্যানাইড থাকে। এ-থেকে বোঝা যায় যে উৎপন্ন যৌগের সংকেত হবে Mg_2Sn। মধ্যবর্তী স্তরে গঠিত যৌগের গলনাংক নির্দিষ্ট হলে দশাচিত্রে একটি শৃঙ্গ বা চূড়া (peak) পাওয়া যায়। বস্তুত দশাচিত্রে মধ্যবর্তী স্তরে কোন শৃঙ্গ পাওয়া গেলে বুঝতে হবে যে একটি নির্দিষ্ট যৌগ গঠিত হয়েছে। Sn-Mg মণ্ডলের দশাচিত্র (7·24) নং চিত্রে প্রদর্শিত হল।

বিশুদ্ধ টিনের (A) গলনাংক 232° ও বিশুদ্ধ ম্যাগনেশিয়ামের (B) গলনাংক 651°। মধ্যবর্তী স্তরে মিশ্রণের (আণবিক) অনুপাত যখন Sn : Mg = 1 : 2 তখন দশাচিত্রে যে চূড়া পাওয়া যায় তার উষ্ণতা 783°। এই উষ্ণতা Mg_2Sn-এর গলনাংক। এই চূড়াটি দশাচিত্রটিকে দুটি সরল ইউটেকটিক মণ্ডলের চিত্রে ভাগ করেছে—একটি সরল ইউটেকটিক মণ্ডল হল Sn ও Mg_2Sn (C) এবং অপরটি হল Mg_2Sn ও Mg। দুটি মণ্ডলের দুটি ইউটেকটিক বিন্দু এবং বিভিন্ন সলিডাস ও লিকুইডাস রেখা। A এবং C-এর মধ্যে যে দশাচিত্র তার লিকুইডাসদ্বয় PQ এবং RQ, সলিডাস XY এবং Q ইউটেকটিক বিন্দু। Q-এর উষ্ণতা 210°। PQR-এর উপরিভাগে মণ্ডলটি সম্পূর্ণত তরল—A ও C-এর মিশ্রণ। একদশাবিশিষ্ট এই মণ্ডলের $F = 2$। PQX এবং RQY অঞ্চলে থাকে সাম্যাবস্থায় যথাক্রমে A ও তরল এবং C ও তরল। XQY-এর নিম্নাংশে সম্পূর্ণ কঠিন মিশ্রণে থাকে A এবং C।

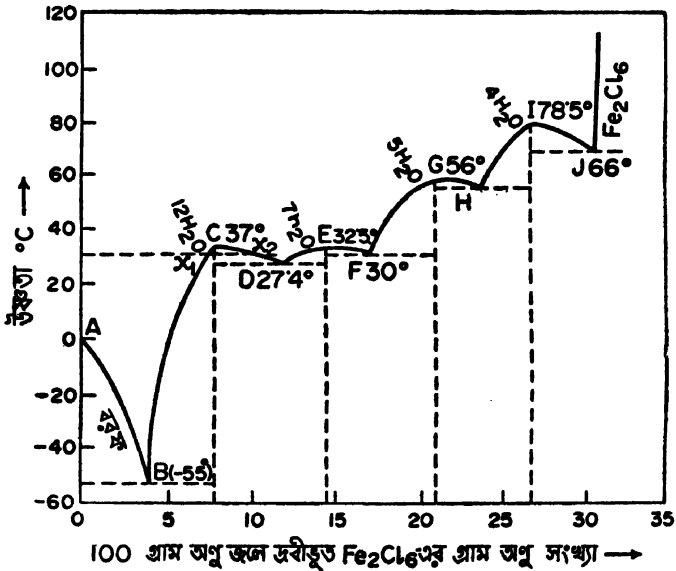
দশাচিত্রের দ্বিতীয় অংশটি Mg_2Sn (C) ও Mg (B)-এর মিশ্রণের জন্য। RS ও WS লিকুইডাস। USZ সলিডাস। S ইউটেকটিক বিন্দু, উষ্ণতা 565°। RSW-এর উপরে সম্পূর্ণ তরল মণ্ডলে থাকে B ও C-এর মিশ্রণ। RSU এবং WSZ অঞ্চলে থাকে যথাক্রমে C ও তরল এবং B ও তরল। USZ-এর নিচে সম্পূর্ণ কঠিন মণ্ডলে থাকে B ও C।

a_1 বিন্দুতে অবস্থিত তরল মণ্ডলের উষ্ণতা ক্রমাগত কমাতে থাকলে উষ্ণতা যখন PQ-কে স্পর্শ করে তখন Sn কেলাস পৃথক হতে শুরু করে এবং সাম্যাবস্থায় স্থিত তরল মিশ্রণের সংযুতি PQ বরাবর Q-এর দিকে অগ্রসর হতে থাকে। a_2 বিন্দু থেকে মণ্ডলকে ঠাণ্ডা করলে কঠিন হিসেবে পৃথক হয় Mg_2Sn। a_3 বিন্দু থেকে একই ভাবে পাওয়া যায় বিশুদ্ধ Mg_2Sn। a_4 ও a_5 বিন্দুদ্বয় থেকে পাওয়া যায় যথাক্রমে Mg_2Sn ও Mg।

Q ইউটেকটিক বিন্দুতে মিশ্রণে থাকে Sn ও Mg_2Sn এবং S ইউটেকটিক বিন্দুতে মিশ্রণে থাকে Mg ও Mg_2Sn। লক্ষণীয় যে Sn ও Mg-এর কোন ইউটেকটিক মিশ্রণ পাওয়া যায় না।

অপর যেসকল মণ্ডলে অন্তর্বর্তী যোগ গঠিত হয় তাদের মধ্যে Mg-Zn (যোগ $MgZn_2$), NaF-MgF_2, ইউরিয়া-ফিনল, অ্যাসেটোন-ফিনল প্রভৃতির উল্লেখ করা যায়।

ফেরিক ক্লোরাইড-জল মণ্ডল (Fe_2Cl_6-H_2O System): ফেরিক ক্লোরাইডের চার ধরনের বিভিন্ন সোদক কেলাস পাওয়া যায়। সবগুলিই সুস্থিত। সবগুলিরই নির্দিষ্ট গলনাংক আছে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এক এক প্রকার ফেরিক ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা নির্দিষ্ট।

জলে স্বল্পপরিমাণ ফেরিক ক্লোরাইড যোগ করলে জলের হিমাংক হ্রাস পায়। এই মণ্ডলের দশাচিত্রে (চিত্র নং 7·25) দেখা যাচ্ছে যে AB রেখা

চিত্র 7·25. ফেরিক ক্লোরাইড-জল মণ্ডলের দশাচিত্র

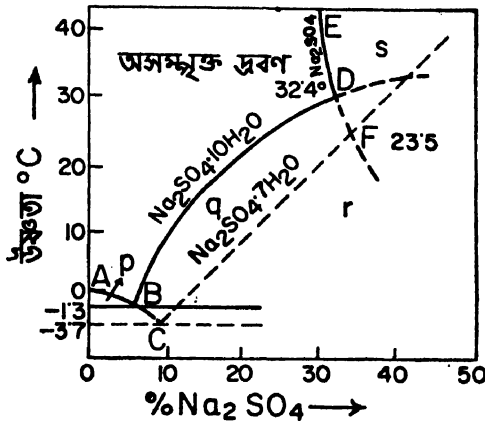
বরাবর দ্রবণের হিমাংক কমতে থাকে এবং উষ্ণতা যত কমতে থাকে ততই কঠিন বরফ পৃথক হতে থাকে। B বিন্দু ইউটেকটিক বিন্দু—জল এবং $Fe_2Cl_6, 12H_2O$-এর। BCD $Fe_2Cl_6, 12H_2O$-এর দ্রাব্যতা লেখ। ABC একটি সরল ইউটেকটিক মণ্ডলের দশাচিত্র। BC রেখার

ডানপাশে $Fe_2Cl_6, 12H_2O$ পৃথক হয় এবং পৃথক-হওয়া কেলাসসমূহ দ্রবণের সংগে সাম্যাবস্থায় থাকে। B বিন্দুর উষ্ণতা $-55°C$। C বিন্দুর উষ্ণতা 37°। CD বরাবর $Fe_2Cl_6, 12H_2O$-এর দ্রাব্যতা কমতে থাকে। ফেরিক ক্লোরাইডের পরিমাণ আরও বাড়ালে DEF রেখা বরাবর হেপ্টাহাইড্রেটের ($Fe_2Cl_6, 7H_2O$) আবির্ভাব ঘটে। D বিন্দুটি আর একটি ইউটেকটিক বিন্দু, উষ্ণতা 27·4°, সংঘটকদ্বয় $Fe_2Cl_6, 12H_2O$ এবং $Fe_2Cl_6, 7H_2O$। হেপ্টাহাইড্রেটের সর্বোচ্চ দ্রাব্যতা E বিন্দুতে লক্ষ্য করা যায়। E বিন্দুর উষ্ণতা $32·5°C$। C ও E বিন্দু যথাক্রমে $Fe_2Cl_6, 12H_2O$ এবং $Fe_2Cl_6, 7H_2O$-এর যথাযথ গলনাংক। হেপ্টাহাইড্রেটের অস্তিত্ব F (ইউটেকটিক, $30°C$, হেপ্টা- ও পেণ্টা- হাইড্রেট) বিন্দু পর্যন্ত। FGH বরাবর পেণ্টাহাইড্রেট পাওয়া যায়। সর্বোচ্চ G বিন্দু (56°) পেণ্টাহাইড্রেটের যথাযথ গলনাংক। HIJ বরাবর থাকে পেণ্টাহাইড্রেট। H বিন্দু ইউটেকটিক বিন্দু (উষ্ণতা 55°, পেণ্টা- ও টেট্রা- হাইড্রেট)। I টেট্রাহাইড্রেটের গলনাংক (78·5°)। J বিন্দুর পরবর্তী স্তরে অনার্দ্র Fe_2Cl_6-এর আবির্ভাব ঘটে।

এই মণ্ডলের দশাচিত্রে পাঁচটি ইউটেকটিক বিন্দু আছে—B, D, F, H, J। প্রতিটি ইউটেকটিক বিন্দুতে তিনটি দশার (দুটি কঠিন ও একটি তরল) সাম্যাবস্থান ঘটায় প্রতিটি বিন্দুর স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য, অর্থাৎ প্রতিটি বিন্দুই নির্দিষ্ট।

জলের মধ্যে ফেরিক ক্লোরাইডের পরিমাণ ক্রমশ বাড়িয়ে গেলে উষ্ণতা-সংযুতি চিত্রে (নির্দিষ্ট চাপে) যে লিকুইডাস পাওয়া যাবে তা হল ABCDEFGHIJ। ইউটেকটিক বিন্দুসমূহে এক এক ধরনের হাইড্রেটের আবির্ভাব ঘটে। লিকুইডাসের সর্বোচ্চ বিন্দুগুলি এক একটি হাইড্রেটের যথাযথ গলনাংক নির্দেশ করে।

BCD রেখার নিম্নাংশে $Fe_2Cl_6, 12H_2O$ কেলাসিত হয়। C-এর বাঁ-দিকে এই কেলাসন ঘটে $Fe_2Cl_6, 12H_2O$-এর জলের সংগে সাম্যাবস্থায়, কিন্তু ডানদিকে এই কেলাসন ঘটে হেপ্টাহাইড্রেটের দ্রবণের সংগে সাম্যাবস্থায়। একই উষ্ণতায় ($t°$) জলে Fe_2Cl_6-এর দুটি দ্রাব্যতা (x_1 ও x_2) পাওয়া যায়। যেসকল মণ্ডলে যথাযথ গলনাংক-বিশিষ্ট মধ্যবর্তী যৌগ গঠিত হয়, এটি সেইসকল মণ্ডলের বৈশিষ্ট্য। এরূপ দ্রাব্যতাকে **ভুতাবনমন দ্রাব্যতা** (retroflex solubility) বলা হয়।

সোডিয়াম সালফেট-জল মণ্ডল (Na_2SO_4-H_2O System)ঃ এই মণ্ডলে অযথাযথ গলনাংকবিশিষ্ট মধ্যবর্তী যৌগ গঠিত হয়। এই মণ্ডলের বিভিন্ন অবস্থায় তিনটি সম্ভাব্য কঠিন দশা দেখা যায়—বরফ, $Na_2SO_4, 10H_2O$ এবং $Na_2SO_4, 7H_2O$। এর মধ্যে দ্রবণের সংগে সাম্যাবস্থায় $Na_2SO_4, 7H_2O$ দুঃস্থিত।

চিত্র 7·26. সোডিয়াম সালফেট - জল মণ্ডলের দশাচিত্র

জলে Na_2SO_4 যোগ করলে জলের হিমাংকের অবনমন ঘটে এবং AB রেখা বরাবর কঠিন বরফ পৃথক হতে থাকে। B বিন্দুটি ইউটেকটিক বিন্দু (উষ্ণতা $-1·3°C$, সংঘটক জল ও ডেকাহাইড্রেট)। একটি দশায় জল বা বরফ থাকার জন্য B-কে ক্রাইওহাইড্রিক বিন্দুও বলা হয়। B-এর স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য। BD রেখা বরাবর $32·4°C$ (D বিন্দু) উষ্ণতা পর্যন্ত কঠিন $Na_2SO_4, 10H_2O$ কেলাস গঠিত ও পৃথক হয়। BD ডেকাহাইড্রেটের দ্রাব্যতা লেখ। স্বাভাবিক গলনাংকে পৌঁছবার আগেই ডেকাহাইড্রেটের রূপান্তর ঘটে অনার্দ্র সোডিয়াম সালফেটে D বিন্দুতে। D বিন্দু $Na_2SO_4, 10H_2O$-এর অযথাযথ গলনাংক (incongruent melting point)। DE অনার্দ্র Na_2SO_4-এর দ্রাব্যতা লেখ। D বিন্দুতে কঠিন ডেকাহাইড্রেট, কঠিন অনার্দ্র সোডিয়াম সালফেট এবং দ্রবণ এই তিনটি দশার সাম্যাবস্থান ঘটায়, D বিন্দুর স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য হবে। D বিন্দুর উষ্ণতা $32·4°C$, সংযুতি $33·2\%$ Na_2SO_4। D বিন্দুর উষ্ণতার চেয়ে বেশি উষ্ণতায় দ্রবণ থেকে অনার্দ্র Na_2SO_4 পৃথক হয়।

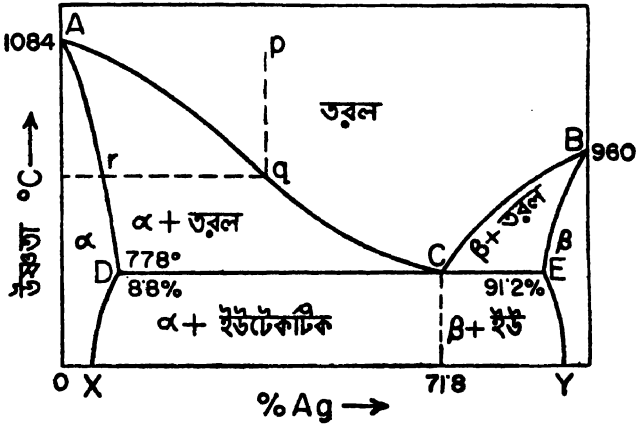
ED বরাবর অনার্দ্র Na_2SO_4-এর সম্পৃক্ত দ্রবণকে শীতল করলে D বিন্দুতে ডেকাহাইড্রেটের আবির্ভাব হয়। কিন্তু যদি দ্রবণে সামান্য অ্যালকোহল যোগ করা যায়, তাহলে অনার্দ্র Na_2SO_4-এর ডেকাহাইড্রেটে রূপান্তর প্রতিরোধ করা যায় এবং F বিন্দু পর্যন্ত শীতল করা যায়। F বিন্দুতে অনার্দ্র সোডিয়াম সালফেট হেপ্টাহাইড্রেটে রূপান্তরিত হয়। F বিন্দুতেই (উষ্ণতা 23·5°C) হেপ্টাহাইড্রেট পৃথক হতে শুরু করে। হেপ্টাহাইড্রেট দুঃস্থিত যৌগ এবং এর ডেকাহাইড্রেটে রূপান্তরিত হবার স্বাভাবিক প্রবণতা লক্ষ্য করা যায়। ডেকাহাইড্রেটের উপস্থিতিতে কখনো হেপ্টাহাইড্রেট গঠিত হয় না। CF হেপ্টাহাইড্রেটের দ্রাব্যতা লেখ। F বিন্দুতে কঠিন হেপ্টাহাইড্রেট অনার্দ্র Na_2SO_4 এবং দ্রবণে রূপান্তরিত হয়, ফলে এই বিন্দুটি হেপ্টাহাইড্রেটের অযথাযথ গলনাংক নির্দেশ করে। অতিসম্পৃক্তকরণ দ্বারা BD ও CF রেখাদ্বয়কে যথাক্রমে D ও F বিন্দু অতিক্রম করানো গেলেও হেপ্টাহাইড্রেট ও ডেকাহাইড্রেটের সাম্যাবস্থান বাস্তবক্ষেত্রে পাওয়া যায় না। সুস্থিত ডেকাহাইড্রেট অপেক্ষা দুঃস্থিত হেপ্টাহাইড্রেটের দ্রাব্যতা বেশি হয়।

দশাচিত্রে B এবং C (−3·7°*C*) ক্রাইওহাইড্রিক বিন্দু, D এবং F অযথাযথ গলনাংক নির্দেশক বিন্দু। চারটি বিন্দুরই স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য। p, q, r, s অঞ্চলসমূহে দ্রবণের সংগে যথাক্রমে বরফ, ডেকাহাইড্রেট, হেপ্টাহাইড্রেট এবং অনার্দ্র Na_2SO_4-এর সাম্যাবস্থান নির্দেশিত হয়।

234°*C* উষ্ণতায় এবং উচ্চচাপে অনার্দ্র Na_2SO_4-এর কেলাসের রূপ রম্বিক থেকে মোনোক্লিনিকে পরিবর্তিত হয়। দশাচিত্রে এই রূপান্তর দেখানো সম্ভব হয়নি।

কপার-সিলভার মণ্ডল (Cu-Ag System): কপার এবং সিলভার কঠিন অবস্থায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য। কপার এবং সিলভারের দুটি সমসত্ত্ব কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায়—একটিতে দ্রাব Ag, দ্রাবক Cu এবং অপরটিতে দ্রাব Cu, দ্রাবক Ag। প্রথমটিকে α-দ্রবণ এবং দ্বিতীয়টিকে β-দ্রবণ বলা যেতে পারে। এ ছাড়া কপার ও সিলভারের একটি ইউটেকটিক মিশ্রণও পাওয়া যায়—ইউটেকটিক সংযুতি 71·8% সিলভার এবং উষ্ণতা 778°*C*।

কপার ও সিলভারের গলনাংক যথাক্রমে 1084°*C* এবং 960°*C*। কপারের মধ্যে ক্রমশ সিলভার যোগ করলে তরল থেকে যে কঠিন কেলাসিত

হলে তা কপার নয়, কপার ও সিলভারের দ্রবণ (α)। AC লিকুইডাস, অর্থাৎ গলিত ধাতুমিশ্রের গলনাংক-সংযুতি লেখ। কঠিন দশার সংযুতি পাওয়া যায় AD রেখা থেকে। AD-এর বাঁ-দিকে কেবলমাত্র কঠিন α-দশা পাওয়া যাবে এবং ঐ অঞ্চলটির স্বাতন্ত্র্যমান হবে 2 ($F=2-1+1=2$)। ADC অঞ্চলে α-দ্রবণ ও তরলমিশ্রণ সাম্যাবস্থায় থাকে

চিত্র 7·27. কপার-সিলভার মণ্ডলের দশাচিত্র

($F=1$)। p সংযুতিবিশিষ্ট গলিত ধাতুমিশ্রকে ঠাণ্ডা করলে q বিন্দুতে কঠিন α-দ্রবণ পৃথক হবে, এই দ্রবণের সংযুতি পাওয়া যাবে r বিন্দু থেকে। α-দ্রবণে কপারের ভাগ বেশি থাকায়, অবশিষ্ট তরলে সিলভারের আপেক্ষিক পরিমাণ বেড়ে যাবে এবং তরলের সংযুতি qC রেখা বরাবর পরিবর্তিত হবে।

সিলভারের মধ্যে কপার যোগ করলেও প্রায় অনুরূপ ঘটনা ঘটে। সিলভারের গলনাংক কমে BC রেখা বরাবর এবং এই সময়ে যে কঠিন কেলাসিত হয় তা সিলভারে কপারের দ্রবণ (β)। β দশার সংযুতি নির্দেশ করে BE রেখা। BE রেখার ডানদিকে কেবলমাত্র β দশার অবস্থান লক্ষ্য করা যায়। BEC অঞ্চলে কঠিন β দশা ও তরলের সাম্যাবস্থান ঘটে।

AB ও BC লিকুইডাসদ্বয় C বিন্দুতে মিলিত হয়। এই বিন্দুতে α, β ও তরলদশার সাম্যাবস্থান ঘটে। ফলে এই বিন্দুর স্বাতন্ত্র্যমান শূন্য। এটি ইউটেকটিক বিন্দু। এই বিন্দুর স্থানাংকদ্বয় 71·8% Ag এবং 778°C। 71·8% সিলভার-সমন্বিত কপার-সিলভার মিশ্রণকে কঠিন অবস্থায় উত্তপ্ত

করলে মিশ্রণটি $778°C$ উষ্ণতায় অবিকৃতভাবে তরলে পরিণত হয়। $71·8\%$-এর কম সিলভার-বিশিষ্ট তরলমিশ্রণকে শীতল করলে $778°C$-এর নিচে α ও ইউটেকটিকের মিশ্রণ পাওয়া যায়। $71·8\%$-এর বেশি সিলভার-বিশিষ্ট তরলমিশ্রণ থেকে একই ভাবে β ও ইউটেকটিকের মিশ্রণ পাওয়া যায়। ইউটেকটিকে উষ্ণতার নিচে α ও β দশাদ্বয়ের সংযুতির পরিবর্তন DX এবং EY দ্বারা দেখানো হল।

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. $25°C$ উষ্ণতায় কার্বন ডাই-অক্সাইডের বিশোষণ অংক $0·759$। এই উষ্ণতায় এবং 10 অ্যাটমসফিয়ার চাপে 1 লিটার জলে কত গ্রাম কার্বন ডাই-অক্সাইড দ্রবীভূত হবে নির্ণয় কর। [14·91 গ্রাম]

2. $10°C$ উষ্ণতায় এবং 748 মি.মি. চাপে 1 লিটার জলে $0·0523$ গ্রাম অক্সিজেন দ্রবীভূত হয়। $10°C$-এ জলের বাষ্পচাপ $9·2$ মি.মি. হলে অক্সিজেনের বিশোষণ অংক হিসাব কর। [0·03765]

3. $25°C$-এ এবং 768 মি.মি. চাপে $45·2$ আণবিক ওজনবিশিষ্ট একটি তরলের মধ্য দিয়ে $7·40$ লি. শুষ্ক বায়ু চালনা করা হল। $0·7642$ গ্রাম তরল বাষ্পীভূত হল। তরলটির বাষ্পচাপ হিসাব কর।

[40·23 মি.মি.]

4. $25°C$ উষ্ণতায় A যৌগের $0·5$ গ্রাম অণুর সংগে B যৌগের $0·5$ গ্রাম অণু মিশে একটি আদর্শ দুই-উপাদানবিশিষ্ট দ্রবণ তৈরী করে। প্রক্রিয়াটির ফলে এনট্রপি ও মুক্তশক্তির পরিবর্তন হিসাব কর।

[1·387 ক্যা./ডিগ্রী ; $-413·1$ ক্যা.]

5. $0°C$ উষ্ণতায় দ্রাবের $0·28$ আণবিক ভগ্নাংশবিশিষ্ট একটি আদর্শ দ্রবণ থেকে এক গ্রাম অণু পদার্থকে অপর একটি আদর্শ দ্রবণে স্থানান্তরিত করার জন্য মুক্তশক্তির পরিবর্তন, ΔG, হয় 2400 জুল। দ্বিতীয় দ্রবণটির সংযুতি নির্ণয় কর। [দ্বিতীয় দ্রবণে দ্রাবের আণবিক ভগ্নাংশ $0·813$]

6. বেনজিন ও ডাইক্লোরোইথেন একটি আদর্শ সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তৈরী করে। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বেনজিন ও ডাই-

ক্লোরোইথেনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 268 ও 236 মি.মি.। দুটি সংঘটকের সম-ওজনের মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপ এবং বাষ্পদশার সংযুতি নির্ণয় কর।

[254 মি.মি. ; আণবিক ভগ্নাংশ 0·591 এবং 0·409]

7. $60°C$ উষ্ণতায় বেনজিন ও টলুইনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে 389 ও 140 মি.মি.। ঐ উষ্ণতায় একটি বেনজিন-টলুইন মিশ্রণের উপরিস্থিত বাষ্পে ওজনের শতকরা 56 ভাগ টলুইন থাকে। মিশ্রণটিকে আদর্শ ধরে তরল মিশ্রণের ওজন-সংযুতি নির্ণয় কর। [22·78]

8. 204 আণবিক ওজনবিশিষ্ট এবং জলের সাথে অমিশ্রণযোগ্য একটি জৈব যৌগকে 1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে স্টীম-পাতিত করা হল। পাতনক্রিয়ার উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ 710 মি.মি.। একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ পাতিত অংশে শতকরা কত ভাগ জৈব যৌগটি থাকবে? [44·25]

9. নাইট্রোবেনজিন ও জলের সম্পূর্ণ অমিশ্রণযোগ্য একটি তরলজোড়ের স্ফুটন ঘটে 753 মি.মি. চাপে $99°C$ উষ্ণতায়। এই উষ্ণতায় জলের বাষ্পচাপ 733 মি.মি.। তরলমিশ্রের ওজন-সংযুতি নির্ণয় কর।

[15·65 : 84·35]

10. জল (c_1) এবং বেনজিনে (c_2) বেনজোয়েক অ্যাসিডের বণ্টন হয় নিচের মত :

c_1 (গ্রাম অণু/লি.) $\times 10^3$	2·30	4·61	7·30	9·96
c_2 (গ্রাম অণু/লি.) $\times 10^3$	9·76	36·24	89·24	166·20

প্রাপ্ত ফল কি-ভাবে ব্যাখ্যা করা যায়?

[বেনজিনে বেনজোয়েক অ্যাসিড ডাইমার হিসেবে থাকে।]

11. 50 মি.লি. 0·2 মোলার বোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ নেওয়া হল। এই দ্রবণ থেকে তিনবার, প্রতিবারে 50 মি.লি. অ্যামাইল অ্যালকোহল দ্বারা বোরিক অ্যাসিড নিষ্কাশিত করা হল। নিষ্কাশিত বোরিক অ্যাসিডের মোট গ্রাম অণুসংখ্যা কত? বোরিক অ্যাসিডের জন্য $C_{\text{জল}} : C_{\text{অ্যামাইল অ্যালকোহল}}$ $= 3·25$। [0·00533 গ্রাম অণু]

12. বরফের ত্রৈধবিন্দুতে জলের বাষ্পচাপ 4·6 মি.মি.। ত্রৈধবিন্দুর উষ্ণতা নিরূপণ কর। $0°C$ উষ্ণতায় বরফ ও জলের আপেক্ষিক আয়তন যথাক্রমে 1·0907 ও 1·0001 ঘ. সে./গ্রাম এবং বরফের গলন তাপ 80 ক্যা./গ্রা.। [$0·00744°C$]

13. X এবং Y তরলদ্বয় আদর্শ-মিশ্রণ তৈরী করে। $50^{\circ}C$ উষ্ণতায় 1 গ্রাম অণু X এবং 2 গ্রাম অণু Y সংবলিত মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপ 250 মি.মি. এবং 2 গ্রাম অণু X এবং 2 গ্রাম অণু Y সংবলিত মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপ 300 মি.মি.। $50^{\circ}C$ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ তরলদ্বয়ের বাষ্পচাপ হিসাব কর। [450 মি.মি. ; 150 মি.মি.]

অষ্টম অধ্যায়

তাড়িত রসায়ন (Electrochemistry)

তড়িৎ-বিশ্লেষণ ও পরিবাহিতা
(Electrolysis and Conductance)

তড়িৎ-বিশ্লেষণ ঃ যেসব পদার্থের মধ্য দিয়ে বিদ্যুৎ চলাচল করতে পারে তাদের বলা হয় **পরিবাহী** (conductors)। পরিবাহী দু'প্রকারের হয়—**ইলেকট্রনীয়** ও **তড়িৎ-বিশ্লেষ্য**। যেসকল পরিবাহীর মধ্য দিয়ে বিদ্যুৎ প্রবাহিত হবার সময় পদার্থের স্থানান্তরণ হয় না, কেবলমাত্র ইলেকট্রন-স্থানান্তরণ হয় তাদের প্রথম শ্রেণীভুক্ত এবং যেসকল পরিবাহীর মধ্য দিয়ে বিদ্যুৎ প্রবাহিত হবার সময়ে পদার্থের স্থানান্তরণ হয় এবং যার ফলে পরিবাহী পদার্থের বিযোজন ঘটে তাদের দ্বিতীয় শ্রেণীভুক্ত করা হয়। ধাতু, ধাতুসংকর, গ্র্যাফাইট প্রভৃতি ইলেকট্রনীয় এবং তরল দ্রাবকে দ্রবীভূত লবণ, অ্যাসিড বা ক্ষারক প্রভৃতি তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পরিবাহীর উদাহরণ। উভয়ক্ষেত্রেই বিদ্যুৎ-পরিবহণ-ক্ষমতা নির্দিষ্ট পরিবাহীর প্রকৃতির উপরে নির্ভরশীল। কোন পরিবাহীর মধ্য দিয়ে প্রবাহিত বিদ্যুতের পরিমাণ ওমের সূত্র দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয়। উষ্ণতা বৃদ্ধি পেলে ইলেকট্রনীয় পরিবাহীর পরিবাহিতা হ্রাস পায়, কিন্তু তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পরিবাহীর পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায়। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পরিবাহীর পরিবাহিতা মাধ্যমের (দ্রাবকের) উপরেও নির্ভরশীল।

বিদ্যুৎপ্রবাহের ফলে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের বিযোজনকে বলা হয় **তড়িৎ-বিশ্লেষণ** (eletrolysis)। তরল পরিবাহীর মধ্যে দুটি ধাতু বা গ্র্যাফাইটের দণ্ড আংশিক ডোবানো হয়। এই দণ্ড-দুটিকে বিভব-উৎসের দুটি মেরুর সংগে যুক্ত করা হয়। ফলে বিদ্যুৎ একটি দণ্ডের মাধ্যমে পরিবাহীর মধ্যে প্রবেশ করে এবং অপর দণ্ড দিয়ে বেরিয়ে যায়। দণ্ড-দুটির প্রত্যেকটিকে এক একটি **তড়িৎ-দ্বার** বা **ইলেকট্রোড** বলা হয়। যে তড়িৎ-দ্বারে বিদ্যুৎ প্রবেশ করে তাকে **অ্যানোড** (anode) বা পরা তড়িৎ-দ্বার বা ধনাত্মক তড়িৎ-দ্বার এবং অপরটিকে **ক্যাথোড** (cathode) বা অপরা তড়িৎ-দ্বার বা ঋণাত্মক তড়িৎ-দ্বার বলা হয়। তড়িৎ-বিশ্লেষণ ঘটে তড়িৎ-দ্বারে।

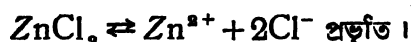
তড়িৎ-বিশ্লেষণের কারণ ঃ আরহেনিয়াসের বিয়োজন বাদ ঃ 1887 খ্রীষ্টাব্দে আরহেনিয়াস তড়িৎ-বিশ্লেষণের কারণ সম্পর্কে একটি স্পষ্ট

ব্যাখ্যা উপস্থাপন করেন। তার পূর্বে ফ্যারাডে, বার্জেলিয়াস, গ্রথাস, ক্লসিয়াস প্রমুখ বৈজ্ঞানিকগণ বিভিন্ন সময়ে তড়িৎ-বিশ্লেষণের কারণ সম্পর্কে যেসব বিভিন্ন ব্যাখ্যা উপস্থাপন করেন, তার সবগুলিই কালক্রমে পরিত্যক্ত হয়। বর্তমানে আরহেনিয়াসের মতবাদকেই সঠিক মনে করা হয়ে থাকে। বিভিন্ন পরীক্ষার ফলাফল পর্যালোচনা করে আরহেনিয়াস যে মতবাদ প্রকাশ করেন তা নিম্নরূপ।

দ্রবণে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ পরা ও অপরা আধানবাহী দুটি অংশে বিয়োজিত হয়। এই আধানবাহী অংশগুলিকে **আয়ন** (ion) বলা হয়। পরা আধানবাহী আয়নকে **ক্যাটায়ন** (cation) এবং অপরা আধানবাহী আয়নকে **অ্যানায়ন** (anion) বলা হয়, কারণ তড়িৎ-বিশ্লেষণের সময়ে পরা আয়নগুলি ক্যাথোডে এবং অপরা আয়নগুলি অ্যানোডে মুক্ত হয়। এই আয়নগুলিই বিদ্যুৎ পরিবহণ করে। পরিবহণের সময়ে পরা আয়নগুলি ক্যাথোডের দিকে এবং অপরা আয়নগুলি অ্যানোডের দিকে ধাবিত হয়। বিভিন্ন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে বিয়োজনের মাত্রা হবে বিভিন্ন। বিয়োজনের মাত্রা দ্রাবক এবং উষ্ণতার উপরেও নির্ভর করে। আয়নসমূহের ধর্ম প্রশম পরমাণুর ধর্মের থেকে সম্পূর্ণ পৃথক।

বিয়োজনের ফলে উৎপন্ন আয়নসমূহ এবং অবশিষ্ট অবিয়োজিত অণু-সমূহের মধ্যে সাম্যাবস্থা বিরাজ করে, যেমন

$$NaCl \rightleftharpoons Na^{+} + Cl^{-}$$

$$ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Cl^{-}$$ প্রভৃতি।

বিয়োজনের ফলে জাত পরা ও অপরা আয়নসমূহের সংখ্যা সমান বা অসমান হতে পারে, কিন্তু ক্যাটায়নবাহিত সমগ্র পরা আধান এবং অ্যানায়নবাহিত সমগ্র অপরা আধান সবসময়েই সমান হবে। ফলে যে কোন সময়ে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের দ্রবণ হবে প্রশম। ক্যাটায়নসমূহ ক্যাথোডে উপস্থিত হলে তাদের আধান প্রশমিত হয় এবং প্রশম পরমাণু বা যৌগমূলক উৎপন্ন হয়। একই ভাবে অ্যানায়নসমূহ অ্যানোডে উপস্থিত হলে তাদের আধানসমূহ প্রশমিত হয় এবং প্রশম পরমাণু বা যৌগমূলক উৎপন্ন হয়।

তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থসমূহকে **তীব্র** ও **ক্ষীণ** এই দুই ভাগে ভাগ করা যায়। তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রাবকে প্রায় সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। এই শ্রেণীতে আছে লবণসমূহ, তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারক। তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের জলীয় দ্রবণ অধিক পরিমাণে বিদ্যুৎপরিবহণে সক্ষম।

অপরপক্ষে ক্ষীণ অ্যাসিড বা ক্ষীণ ক্ষারকসমূহের জলীয় দ্রবণ খুবই অল্প পরিমাণে বিদ্যুৎপরিবহণে সক্ষম, কারণ এইসকল পদার্থ দ্রবীভূত অবস্থায় অল্প পরিমাণে বিয়োজিত হয়। এইসকল পদার্থ, যেমন জৈব অ্যাসিডসমূহ এবং কিছু কিছু অজৈব অ্যাসিড ও ক্ষারক, ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ। এ-ছাড়া তীব্র ও ক্ষীণের মধ্যবর্তী তাড়িৎ-বিশ্লেষ্য হিসাবে কাজ করে এমন কয়েকটি পদার্থও আছে, যেমন মোনোক্লোরো-অ্যাসেটিক অ্যাসিড। তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে আরহেনিয়াসের বিয়োজনবাদ প্রযোজ্য নয়।

আরহেনিয়াস তাঁর মতবাদ-সম্বলিত নিবন্ধটি প্রকাশ করেন 1883 খ্রীষ্টাব্দে। কিন্তু 1887 সাল পর্যন্ত এই মতবাদ উপেক্ষিত ছিল। এই সালে ভাণ্ট হফ লঘুদ্রবণের অসমোটিক চাপ সংক্রান্ত বিখ্যাত নিবন্ধটি প্রকাশ করেন। এই নিবন্ধ থেকে আরহেনিয়াসের মতবাদের পক্ষে জোরালো সমর্থন পাওয়া যায়। ভাণ্ট হফ দেখান যে লঘুদ্রবণের ক্ষেত্রে $\pi = cRT$ ('লঘু দ্রবণ' অধ্যায় দ্রষ্টব্য) সমীকরণটি লবণজাতীয় পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়। এইসব দ্রবণের ক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ অসমোটিক চাপ (π_{obs}) তাত্ত্বিক অসমোটিক চাপ (π_{th}) অপেক্ষা বেশি হয়। এর কারণ দ্রবণে এইসব পদার্থ বিয়োজিত হয়ে দ্রাব কণার সংখ্যা বাড়িয়ে দেয়। যেমন NaCl লবণটি যদি Na^+ এবং Cl^- আয়নে বিভক্ত হয়, তাহলে সম্পূর্ণ বিয়োজনের ক্ষেত্রে দ্রাব কণার সংখ্যা দ্বিগুণ হবে, ফলে π-ও দ্বিগুণ হবে। প্রকৃতপক্ষে NaCl-এর লঘুদ্রবণের পরীক্ষালব্ধ অসমোটিক চাপ তাত্ত্বিক অসমোটিক চাপের দ্বিগুণ হয়।

ভাণ্ট হফ এইসকল দ্রবণের জন্য একটি সংশোধনী (i) প্রস্তাব করেন। সংশোধনীটি হল

$$\frac{\pi_{obs}}{\pi_{th}} = i \qquad \cdots \qquad (1)$$

ধরা যাক, 1 অণু দ্রাবের সম্পূর্ণ বিয়োজনের ফলে n সংখ্যক আয়ন পাওয়া যায়। তাহলে বিয়োজন অংক α হলে, এক গ্রাম অণু দ্রাবের ক্ষেত্রে হবে —অবিয়োজিত গ্রাম অণুসংখ্যা $1-\alpha$; জাত গ্রাম আয়নের সংখ্যা $n\alpha$। সুতরাং মোট দ্রাব কণার পরিমাণ হবে (গ্রাম অণু ও গ্রাম আয়ন একত্রে) $1-\alpha+n\alpha$ বা $1+(n-1)\alpha$। লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে এখন পাওয়া যাবে,

$$\pi_{th} V = RT \quad \text{এবং} \quad \pi_{obs} V = \{1+(n-1)\alpha\} RT$$

বা $$\frac{\pi_{obs}}{\pi_{th}} = 1+(n-1)\alpha \qquad \cdots \qquad (2)$$

(1) ও (2) নম্বর সমীকরণ থেকে সহজেই নির্ণয় করা যায় যে

$$\alpha=\frac{i-1}{n-1} \qquad \cdots \qquad (3)$$

সুতরাং অস্‌মোটিক চাপ পরিমাপের দ্বারা বিয়োজন অংক, α, নির্ণয় করা সম্ভব। পরিবাহিতা পরিমাপের দ্বারা (পরে দ্রষ্টব্য) প্রাপ্ত α-এর মান অস্‌মোটিক চাপ পরিমাপের দ্বারা প্রাপ্ত α-এর মানের খুবই কাছাকাছি হয়।

আরহেনিয়াসের বিয়োজনবাদের সপক্ষে আরও বহু প্রমাণ আছে। অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়াগুলি প্রকৃতপক্ষে আয়নীয় বিক্রিয়া, যেমন Cl^- আয়ন Ag^+ আয়নের সংগে যুক্ত হয়ে $AgCl$ অধঃক্ষেপ সৃষ্টি করে। যে কোন ক্লোরাইড লবণের সংগে সিলভারের যে কোন লবণের দ্রবণ যোগ করলে এই অধঃক্ষেপণ হবে। রঙীন যৌগসমূহের দ্রবণের রং প্রকৃতপক্ষে আয়নগুলির রঙের সমষ্টি মাত্র। যেমন $CrO_4{}^=$ আয়নের রং হলুদ। ক্যাটায়ন যাই হোক না কেন, দ্রবীভূত অবস্থায় এই রঙের কোন পরিবর্তন হবে না। ক্যাটায়নের যদি নিজস্ব কোন রং থাকে তাহলে দ্রবণের রং ক্যাটায়ন ও ক্রোমেটের রঙের মিশ্রণ হবে। NaI দ্রবণকে পরীক্ষানলে নিয়ে সেন্টি ফিউজ করলে দেখা যায় যে তার দূরতম প্রান্ত অপরা তড়িতাহিত হয়। এর কারণ অপরা আধানবাহী I^- আয়নসমূহ অধিক ভারী হওয়ায় তাদের বহির্গমন বেগ বেশি হয়।

আরহেনিয়াসের মতবাদের উপর ভিত্তি করে গড়ে উঠেছে আধুনিক তাড়িত রসায়ন বিজ্ঞান। তাড়িত রসায়নের সূত্রগুলির সঠিকতাই প্রমাণ করে যে আরহেনিয়াসের মতবাদ সঠিক।

ফ্যারাডের সূত্র (Faraday's laws)ঃ 1833 থেকে 1834 সালের মধ্যে ফ্যারাডে তাঁর সূত্র দুটি প্রকাশ করেন। এই সূত্রের সাহায্যে তড়িৎ-বিশ্লেষণের সময়ে উপজাত পদার্থসমূহের পরিমাণের সাথে প্রবাহিত তড়িতের সম্পর্ক নির্ণয় করা যায়। ফ্যারাডের সূত্রগুলি আবিষ্কারের সময়ে তড়িৎ-বিশ্লেষণের কারণ অজ্ঞাত ছিল। তিনি পরীক্ষালব্ধ ফলকেই ভিত্তি হিসাবে গ্রহণ করেছিলেন। এই সূত্রের দু-একটি আপাত ব্যতিক্রম দেখা গেলেও পরীক্ষাকালীন যে সামান্য ভুলত্রুটি ঘটতে পারে তার কথা মনে রাখলে বলা যায় যে এই সূত্রের ব্যতিক্রম দেখা যায় না। সূত্র দুটি নিম্নরূপঃ

প্রথম সূত্রঃ তড়িৎ-বিশ্লেষণের ফলে যে কোন তড়িৎ-দ্বারে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত মোট বিদ্যুতের সমানুপাতিক।

দ্বিতীয় সূত্র : বিভিন্ন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের ভিতর দিয়ে একই পরিমাণ বিদ্যুৎ চালনা করা হলে বিভিন্ন তড়িৎ-দ্বারে উৎপন্ন বিভিন্ন পদার্থের পরিমাণ তাদের নিজ নিজ রাসায়নিক তুল্যাংকের সমানুপাতিক হবে।

কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে c অ্যাম্পিয়ার প্রবাহ t সেকেণ্ড ধরে চালনা করলে মোট বিদ্যুতের পরিমাণ (Q) হবে ct কুলম্ব (= অ্যাম্পিয়ার সেকেণ্ড)। এর ফলে উৎপন্ন কোন একটি পদার্থের পরিমাণ যদি w গ্রাম হয় তাহলে প্রথম সূত্র অনুসারে

$$w = Zct \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (4)$$

Z একটি ধ্রুবক। Z-এর মান নির্দিষ্ট পদার্থের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট, কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন পদার্থের ক্ষেত্রে বিভিন্ন হবে। এক কুলম্ব বিদ্যুৎ প্রবাহিত হলে, অর্থাৎ যখন $Q = ct = 1$ তখন $w = Z$। অর্থাৎ Z হল একক বিদ্যুৎপ্রবাহের ফলে কোন পদার্থের আয়ন থেকে প্রশম অবস্থায় মুক্ত হওয়ার পরিমাণ। Z-কে বলা হয় কোন আয়নের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাংক (electro-ehemical equivalent)। হাইড্রোজেন ও সিলভারের Z-মান যথাক্রমে 0·0000104 এবং 0·001118।

বিভিন্ন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে একই পরিমাণ বিদ্যুৎ প্রবাহিত হলে দ্বিতীয় সূত্র অনুসারে $w \propto E$ হবে। E = আয়নের রাসায়নিক তুল্যাংক। সুতরাং 1 এবং 2 অন্তপ্রত্যয় দ্বারা চিহ্নিত দুটি বিভিন্ন আয়নের ক্ষেত্রে হবে,

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{E_1}{E_2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (5)$$

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের সমন্বয়ে সহজেই পাওয়া যায় $E \propto Z$। সুতরাং

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{Z_1}{Z_2} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (6)$$

দুটি আয়নের একটি যদি হাইড্রোজেন হয় এবং অপরটির অন্তপ্রত্যয় না লেখা হয়, তাহলে

$$\frac{Z}{Z_H} = \frac{E}{E_H}$$

বা $Z = Z_H E/1·008 = 0·00001031E \qquad \cdots \qquad (7)$

কারণ $E_H = 1.008$ এবং $Z_H = 0.0000104$।

সিলভারকে প্রমাণ ধরলে হবে,

$$Z = Z_{Ag}E/E_{Ag} = 0.001118E/107.88$$
$$= 0.00001036E \quad \cdots \quad (8)$$

এক গ্রাম তুল্যাংক আয়নমুক্তির জন্য মোট তড়িতের প্রয়োজন হবে নিম্নরূপ ঃ

$$Q = \frac{E}{Z} = \frac{E}{0.00001036E} = 96{,}500 \text{ কুলম্ব।}$$

দেখা যাচ্ছে যে এই পরিমাণ ধ্রুবক। অতএব 1 গ্রাম তুল্যাংক যে কোন আয়নের মুক্তির জন্য প্রয়োজনীয় তড়িৎ হল 96,500 কুলম্ব। এই পরিমাণ তড়িৎকে এক ফ্যারাডে বলা হয়।

তড়িৎ-বিশ্লেষণের প্রণালী ঃ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রবীভূত বা গলিত অবস্থায় আয়নে বিভক্ত হয়, যেমন $NaCl = Na^+ + Cl^-$। বিদ্যুৎ প্রবাহিত হবার সময়ে পরা আয়নসমূহ ক্যাথোডের দিকে এবং অপরা আয়নসমূহ অ্যানোডের দিকে ধাবিত হয়। পরা আয়ন ক্যাথোড থেকে ইলেকট্রন গ্রহণ করে এবং অপরা আয়ন অ্যানোডে ইলেকট্রন ছেড়ে দেয়। যেমন

ক্যাথোডে $Na^+ + e = Na$

এবং অ্যানোডে $Cl^- = Cl + e$

অ্যানোডে মুক্ত ইলেকট্রন বাইরের বর্তনী দিয়ে ক্যাথোডে যায়। বিদ্যুৎ প্রবাহিত হয় ঋণাত্মক থেকে ধনাত্মক ইলেকট্রোডে, অর্থাৎ ক্যাথোড থেকে অ্যানোডে। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে বিদ্যুৎপ্রবাহের দিক ইলেকট্রন-প্রবাহের দিকের ঠিক বিপরীত।

তড়িৎ-পরিবাহিতা (Electrical Conductance)

রোধ ও পরিবাহিতা ঃ কোন পরিবাহী তারের বা দণ্ডের দুটি প্রান্তের মধ্যে বিভবপার্থক্য E এবং ঐ তার বা দণ্ডের ভিতর দিয়ে প্রবাহিত তড়িৎ I হলে, ওমের সূত্র অনুসারে

$$E \propto I \quad \text{বা} \quad E = IR \quad \cdots \quad (9)$$

R = সমানুপাতিক ধ্রুবক। R-কে বলা হয় **রোধ** (resistance)। রোধের বিপরীত হল পরিবাহিতা (C)। সুতরাং

$$C = 1/R \qquad \cdots \qquad (10)$$

a বর্গ সেণ্টিমিটার প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট l সেণ্টিমিটার দীর্ঘ কোন পদার্থের রোধ R হলে, পাওয়া যাবে (পদার্থবিদ্যার পুস্তক দ্রষ্টব্য)

$$R = r\frac{l}{a} \qquad \cdots \qquad (11)$$

a এবং l প্রত্যেকে 1 হলে, $R = r$ হয়। অর্থাৎ r হল কোন পদার্থের একক দৈর্ঘ্য ও একক প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট, অর্থাৎ 1 ঘন সেণ্টিমিটার আয়তনের রোধ। এই রোধকে বলা হয় **বিশিষ্ট রোধ** (specific resistance)।

বিশিষ্ট রোধের বিপরীত বিশিষ্ট পরিবাহিতা (κ)। সুতরাং

$$\kappa = \frac{1}{r} = \frac{l}{aR} = \frac{Cl}{a} \qquad \cdots \qquad (12)$$

$l = 1$ সে.মি. এবং $a = 1$ সে.মি.^{2} হলে

$$\kappa = C \qquad \cdots \qquad (13)$$

সুতরাং কোন পদার্থের এক ঘন সেণ্টিমিটার আয়তনের পরিবাহিতাকে ঐ পদার্থের **বিশিষ্ট পরিবাহিতা** (specific conductance) বলা যেতে পারে। অথবা, কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য দ্রবণের **বিশিষ্ট পরিবাহিতা** ঐ দ্রবণের মধ্যে এক বর্গ সেণ্টিমিটার প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট দুটি তড়িৎ-দ্বার পরস্পর এক সেণ্টিমিটার দূরে স্থাপন করে যে পরিবাহিতা মাপা যাবে তাই।

একক : রোধের একক ওম্ (ohm)। পরিবাহিতার একক ওম্$^{-1}$ (ohm^{-1}) বা মো (mho)। (12) নং সমীকরণ থেকে বিশিষ্ট পরিবাহিতার একক পাওয়া যায় নিম্নরূপ :

$$\kappa = \frac{l}{aR}\,\frac{\text{সে.মি.}}{\text{সে.মি.}^2 \times \text{ওম্}} = \text{ওম্}^{-1}\ \text{সে.মি.}^{-1}\ ;\ \text{বা মো/সে.মি.।}$$

তুল্যাংক পরিবাহিতা ও আণবিক পরিবাহিতা (Equivalent conductance and molar conductance) : তড়িৎ-বিশ্লেষ্য দ্রবণের ক্ষেত্রে একটি প্রয়োজনীয় রাশি হল **তুল্যাংক পরিবাহিতা** (Λ)। কোন

নির্দিষ্ট দ্রবণে এক গ্রাম তুল্যাংক দ্রাবের দ্বারা সৃষ্ট সকল আয়নের মোট পরিবহণ ক্ষমতা নির্দেশক এই রাশি। পরস্পর এক সেণ্টিমিটার দূরে দুটি বৃহৎ তড়িৎ-দ্বার পরস্পর সমান্তরালে স্থাপিত করে এক গ্রাম তুল্যাংক দ্রাবসমন্বিত সম্পূর্ণ দ্রবণকে সেই তড়িৎ-দ্বারদ্বয়ের মধ্যে রাখলে মোট যে পরিবাহিতা পাওয়া যাবে তাই হবে ঐ দ্রবণের **তুল্যাংক পরিবাহিতা**। যদি এই দ্রবণের আয়তন v ঘন সেণ্টিমিটার হয় তাহলে প্রতিটি তড়িৎ-দ্বারের পৃষ্ঠ ক্ষেত্রফল হবে v বর্গ সেণ্টিমিটার। এই দ্রবণের পরিবাহিতা (Λ) হবে (12 নং সমীকরণ অনুসারে $C=\kappa a/l$ এবং তার থেকে)

$$\Lambda = \kappa v \qquad \cdots \qquad (14)$$

v-কে বলা হয় দ্রবণের "লঘুতা" (dilution)। এর একক ঘন সেণ্টিমিটার প্রতি তুল্যাংক। এই দ্রবণের গাঢ়ত্ব c গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার হলে, v হবে $1000/c$-এর সমান। অতএব

$$\Lambda = \frac{1000\kappa}{c} \qquad \cdots \qquad (15)$$

সুতরাং কোন দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা ঐ দ্রবণের নর্ম্যাল গাঢ়ত্ব ও বিশিষ্ট পরিবাহিতার জ্ঞান থেকে হিসাব করা যাবে।

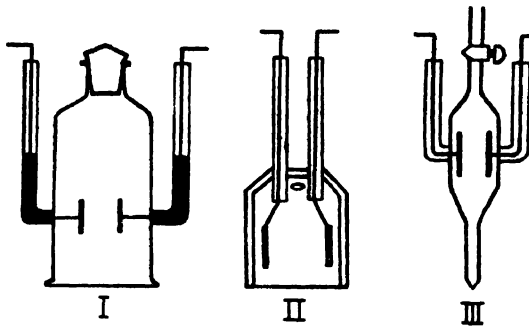
একক : $\Lambda = \kappa v$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$ সে.মি.^{3} বা ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}।

কতকগুলি ক্ষেত্রে **আণবিক পরিবাহিতা** (μ) ব্যবহার করা হয়। এই পরিবাহিতা হল কোন নির্দিষ্ট দ্রবণে এক গ্রাম অণু দ্রাবের দ্বারা সৃষ্ট সকল আয়নের মোট পরিবাহিতা। দ্রবণের গাঢ়ত্ব c মোলার এবং বিশিষ্ট পরিবাহিতা κ হলে তুল্যাংক পরিবাহিতার ক্ষেত্রে যেরূপ যুক্তি দেখানো হয়েছে সেইমত অগ্রসর হয়ে পাওয়া যায়,

$$\mu = 1000\kappa/c \qquad \cdots \qquad (16)$$

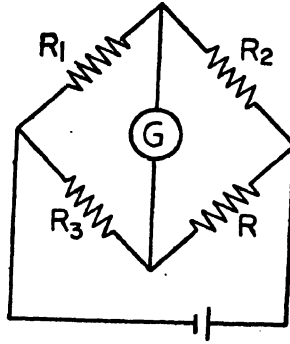
যেসব তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ দুটি মাত্র একযোজী আয়ন সৃষ্টি করে তাদের ক্ষেত্রে গ্রাম অণু এবং গ্রাম তুল্যাংক একই হওয়ায় তুল্যাংক পরিবাহিতা ও আণবিক পরিবাহিতা একই হয়।

রোধ ও পরিবাহিতা মাপন : দ্রবণের পরিবাহিতা পরিমাপের জন্য প্রথমেই প্রয়োজন হয় একটি পাত্রের, যার মধ্যে দ্রবণ নেওয়া হয়। ওই পাত্রের মধ্যে দুটি তড়িৎ-দ্বারও থাকা প্রয়োজন। এই তড়িৎ-দ্বারের সংগে বাইরের

বর্তনীর সংযোগের ব্যবস্থাও করতে হবে। এরূপ একটি পাত্রকে বলা হয় **পরিবাহিতা সেল** (conductivity cell)। এই ধরনের সেলের পাত্র তৈরী করা হয় পাইরেক্স বা কোয়ার্টজ-জাতীয় সম্পূর্ণ অদ্রবণীয় কাচ থেকে। এই পাত্রের মধ্যে একই আকারের দুটি প্লাটিনীকৃত প্লাটিনামের পাত পরস্পর থেকে ফাঁক রেখে স্থাপন করা হয়। পাত্রটির দু'দিকের দেয়ালের ভিতর দিয়ে দুটি প্লাটিনামের তার প্রবিষ্ট করানো হয় এবং এই তার-দুটির ভিতরের প্রান্ত প্লাটিনামের পাত-দুটির পৃষ্ঠে আটকানো হয়। পাত্রের মধ্যে তারের যে অংশ থাকে তা গলিত কাচ দ্বারা আবৃত করা হয় এবং পাত্রের বাইরে তারের যে অংশ থাকে তা থাকে পাত্রের দেয়ালে আটকানো কাচের সরু নলের মধ্যে। এই কাচের নলে পারদ ভরা হয় এবং এই পারদের মধ্যে ধাতব তার ডুবিয়ে দেওয়া হয়। এই ধাতব তার দ্বারা বাইরের বর্তনীর সংগে সংযোগ রক্ষা করা হয়। সেলের মধ্যে দ্রবণ নেওয়া হয় এবং যে রোধ মাপা হয়, তা হয় দুটি প্লাটিনাম পাতের (তড়িৎ-দ্বারের) মধ্যবর্তী স্থানে যে আয়তন দ্রবণ আছে তার পরিবাহিতা।

চিত্র 8·1. বিভিন্ন শ্রেণীর পরিবাহিতা সেল

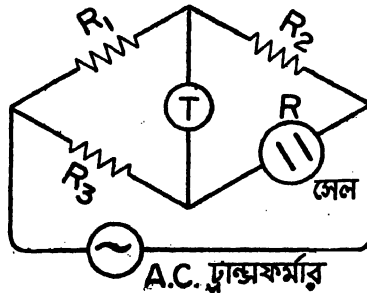
উপরে যে সেলের বর্ণনা দেওয়া হল তা সাধারণত রসায়নাগারে ব্যবহার করা হয়। এ ছাড়া আরও বহুপ্রকারের সেল আছে। এর মধ্যে 'ডুবিয়ে দেওয়া' শ্রেণীর বা পিপেট আকৃতির সেলের বহুল ব্যবহার আছে।

যে কোন পরিবাহিতা সেলের তড়িৎ-দ্বার দুটির অবস্থান নির্দিষ্ট থাকায় তাদের মধ্যেকার দূরত্ব l এবং প্রতিটি তড়িৎ-দ্বারের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল a নির্দিষ্ট হয়। অতএব একটি সেলের ক্ষেত্রে l/a ধ্রুবক হবে। এই ধ্রুবককে **সেল ধ্রুবক** (K) বলা হয়।

কোন পরিবাহীর রোধ নির্ণয় করা হয় হুইট্‌স্টোন সেতুবর্তনীর সাহায্যে। (8·2) নং চিত্রে দেখানো মত চারটি রোধ যথাক্রমে R_1, R_2, R_3 এবং অজ্ঞাত রোধ R বর্তনীতে সংযুক্ত করা হয়। বর্তনীটির দুটি বিপরীত কোণ একটি ব্যাটারীর সাথে এবং বাকী দুটি কোণ একটি গ্যালভানোমিটারের সংগে সংযুক্ত করা হয়। সাধারণত R_1 ও R_2-এর মান নির্দিষ্ট রাখা হয় এবং

চিত্র 8·2. হুইট্‌স্টোন সেতুবর্তনী

R_3-এর মান এমনভাবে পরিবর্তিত করা হয় যাতে গ্যালভানোমিটারের মধ্য দিয়ে কোন তড়িৎপ্রবাহ না ঘটে। সেই অবস্থায়

$$\frac{R_1}{R_2}=\frac{R_3}{R} \quad \text{বা} \quad R=\frac{R_2R_3}{R_1} \tag{17}$$

তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ একটি পরিবাহিতা সেলে নেওয়া হয় এবং সেই সেলকে বর্তনীতে R-স্থানে R-এর পরিবর্তে সংযুক্ত করা হয়। এই

চিত্র 8·3. সংশোধিত হুইট্‌স্টোন সেতুবর্তনী

সময়ে সম্পূর্ণ যন্ত্রটির কিছু পরিবর্তন করতে হয়। যাতে তাড়িৎ-বিশ্লেষণ না ঘটে সেইজন্য ব্যাটারী ও সেতুর মধ্যে একটি ট্রান্সফর্মার সংযুক্ত করা হয়। এর ফলে পরিবর্তী প্রবাহের সৃষ্টি হয়। পরিবর্তী প্রবাহের ক্ষেত্রে গ্যালভানোমিটার অচল। সেইজন্য গ্যালভানোমিটারের পরিবর্তে একটি টেলিফোন ব্যবহার করা হয়। R_3-এর পরিবর্তন ঘটিয়ে টেলিফোনের সর্বনিম্ন শব্দ অনুধাবন করা হয়। সর্বনিম্ন শব্দ তখনই হবে যখন বর্তনীর মধ্য দিয়ে কোন বিদ্যুৎ প্রবাহিত হবে না। এই অবস্থায় (17) নং সমীকরণ প্রযোজ্য হবে। এইভাবে রোধ নির্ণয় করা হয়। নির্ণীত রোধের অন্যোন্যক (reciprocal) হবে পরিবাহিতা।

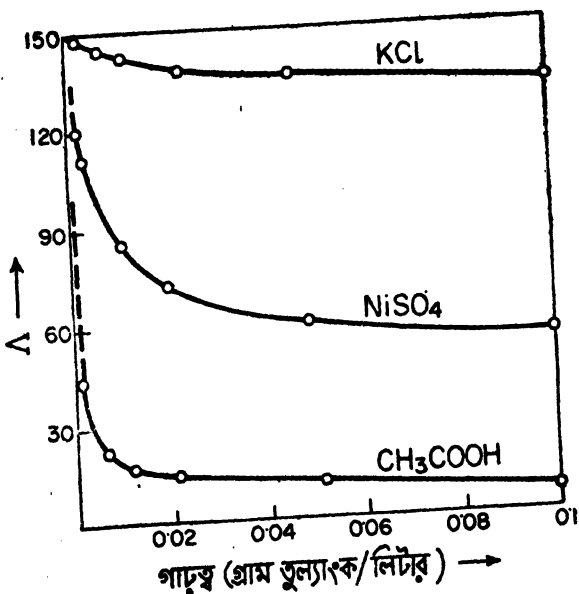
(12) নং সমীকরণে সেল ধ্রুবক, K, ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\kappa = K/R \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (18)$$

বিশিষ্ট পরিবাহিতা সেল ধ্রুবক ও নির্ণীত রোধের অনুপাত মাত্র। সেল ধ্রুবক জানা থাকলে κ হিসাব করা যায়। আদর্শ সেলের ক্ষেত্রে $l=1$ সে.মি. এবং $a=1$ সে.মি.^{2} হওয়ায়, $K=1$ হবে। কিন্তু প্রকৃত ক্ষেত্রে সেলগুলির কোনটিই প্রায় আদর্শ হয় না। উপরন্তু তাড়িৎ-দ্বারদ্বয়ের মধ্যেকার দূরত্ব এবং তাদের প্রত্যেকের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল নির্ণয় করাও কঠিন। কোল্‌রাশ (Kohlrausch) আদর্শ সেল প্রস্তুত করেন এবং এই সেলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিভিন্ন মাত্রার KCl দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা মেপে লিপিবদ্ধ করেন। কোল্‌রাশের এই পরীক্ষালব্ধ ফলের সাহায্য নিয়ে যে কোন সেলের সেল ধ্রুবক সহজেই নির্ণয় করা যায়। যেমন কোল্‌রাশের তালিকা থেকে দেখা যায় যে $25°C$ উষ্ণতায় $0{\cdot}01N$KCl দ্রবণের $\kappa = 0{\cdot}001409$ ওম্‌$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$। এখন একটি গ্যারান্টিদত্ত বিশুদ্ধ KCl বিকারকের সঠিক $0{\cdot}01N$ দ্রবণ (যথাসম্ভব বিশুদ্ধ জলে) তৈরী করে অজ্ঞাত সেলে নিয়ে রোধ R মাপা হল। (18) নং সমীকরণ থেকে K-এর মান হিসাব করা যাবে κ ও R-এর মান ব্যবহার করে। একবার কোন সেলের সেল ধ্রুবক জানা হয়ে গেলে, সেই সেল সবসময়েই ব্যবহার করা যাবে, অবশ্য তার ক্ষয়ক্ষতির দিকে নজর রাখতে হবে ; যেমন—তাড়িৎ-দ্বারের প্লাটিনীকরণ নষ্ট হল কিনা, অথবা কোন আঘাতপ্রাপ্তির ফলে তাড়িৎ-দ্বারের সামান্য স্থানচ্যুতি ঘটল কিনা ইত্যাদি মাঝে মাঝে পরীক্ষা করে নিতে হবে।

অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা (Equivalent conductance at infinite dilution) : পরিবাহিতা পরিমাপের ফলে

জানা যায় যে, কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা ঐ দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপরে নির্ভর করে। গাঢ়ত্ব হ্রাস পেলে তুল্যাংক পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায়। লঘুতা বৃদ্ধির সংগে তুল্যাংক পরিবাহিতার এই বৃদ্ধি ঘটে একটি সীমাস্থ মান (limiting value) পর্যন্ত। এই সীমাস্থ মান সকল ধরনের তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রেই পাওয়া যায়। এই সীমাস্থ মানকে **অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা** বলা হয়। একে Λ_0 দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে Λ_0-মান পরীক্ষামূলকভাবে সরাসরি নির্ণয় করা গেলেও, ক্ষীণ বা মধ্যবর্তী তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে এই মান সরাসরি নির্ণয় করা সম্ভব নয়। অধিকাংশ ক্ষেত্রেই Λ-কে গাঢ়ত্বের কোন অপেক্ষকের বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় তাকে শূন্য গাঢ়তা পর্যন্ত বাড়িয়ে Λ-অক্ষের ছেদক নির্ণয় করা হয়। এই ছেদকের দৈর্ঘ্য থেকেই Λ_0 পাওয়া যায়।

Λ-c (গাঢ়ত্ব) লেখ থেকে দেখা যায় যে অতি তীব্র এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের (যেমন NaCl, KCl প্রভৃতির) ক্ষেত্রে গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির সংগে

চিত্র 8·4. বিভিন্নপ্রকার তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের তুল্যাংক পরিবাহিতা

সংগে Λ হ্রাস পেতে থাকে। কিন্তু এই হ্রাসের হার তেমন বেশি নয়। আয়নের যোজ্যতা বৃদ্ধি পেলে হ্রাসের হারও বৃদ্ধি পায়। ক্ষীণ তড়িৎ-

বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির ফলে Λ প্রথমে অতি দ্রুত হ্রাস পায়, শেষদিকে এই হ্রাসের হার কমে যায়। এ-থেকে বোঝা যায় যে তাড়িৎ-বিশ্লেষ্যের প্রকৃতি ছাড়াও উৎপন্ন আয়নের যোজ্যতার উপরেও তুল্যাংক পরিবাহিতার হ্রাসবৃদ্ধি নির্ভরশীল।

পরিবাহিতা অনুপাত (The conductance ratio) : কোন পদার্থের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে তুল্যাংক পরিবাহিতা (Λ) ও অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতার (Λ_0) অনুপাতকে ঐ নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে ঐ পদার্থের পরিবাহিতা অনুপাত বলা হয় এবং একে α দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 \tag{19}$$

আর্হেনিয়াস এই অনুপাতকে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন অঙ্কের সমান মনে করেছিলেন। ঐ ধারণা ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে মোটামুটি সঠিক হলেও, তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে মোটেই ঠিক নয়। এই অনুপাতের জ্ঞান থেকে কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে কোন দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা সীমাস্থ মান Λ_0 থেকে কতখানি পৃথক তা সহজেই বোঝা যায়।

নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে কোন দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হয়, কিন্তু সাধারণত α উষ্ণতাবৃদ্ধির সংগে হ্রাসপ্রাপ্ত হয়। এ ছাড়া α-এর মান আয়নের যোজ্যতার উপরেও নির্ভরশীল। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজনের ফলে উৎপন্ন আয়নের যোজ্যতা বৃদ্ধি পেলে α-এর মান কমে যায়। (8·1) ও (8·2) নং তালিকা থেকে এ কথা স্পষ্ট বোঝা যাবে।

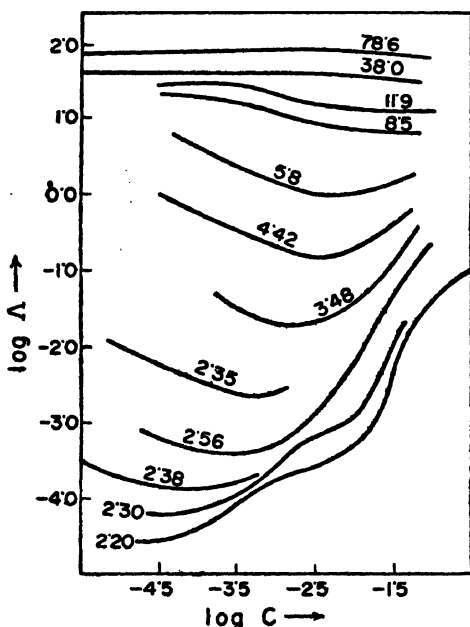
তালিকা 8·1. পরিবাহিতা অনুপাত (সাধারণ উষ্ণতায়)

আয়নের যোজ্যতা	0·001N	0·01N	0·1N
এক - এক	0·98	0·93	0·83
এক - দুই } দুই - এক }	0·95	0·87	0·75
দুই - দুই	0·85	0·65	0·40

তালিকা 8·2. KCl দ্রবণের পরিবাহিতা অনুপাত

	18°	100°	150°	218°	306°C
0·01*N*	0·94	0·91	0·90	0·90	0·81
0·08*N*	0·87	0·83	0·80	0·77	0·64

কয়েকটি ক্ষেত্রে দেখা গেছে যে উষ্ণতা বৃদ্ধি পেলে α ক্রমশ বাড়তে থাকে, একটি সর্বোচ্চ মানে উপনীত হয় এবং তারপর কমতে থাকে। এর কারণ সম্ভবত অপেক্ষাকৃত ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের বিয়োজনমাত্রার পরিবর্তন।

তুল্যাংক পরিবাহিতা ও ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক (Equivalent conductance and dieletric constant)**:** উপরে বর্ণিত সকল

চিত্র 8·5. পরিবাহিতার উপর ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবকের প্রভাব

তথ্যই তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের জলীয় দ্রবণ থেকে প্রাপ্ত। দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক যদি 30-এর কম না হয়, তাহলে দ্রবণের পরিবাহিতা-

আচরণ জলীয় দ্রবণের পরিবাহিতা-আচরণ থেকে খুব পৃথক হয় না, কেবলমাত্র বিভিন্ন মানের তারতম্য ঘটে। দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক 30-এর কম হলে এই আচরণে অস্বাভাবিকতা লক্ষ্য করা যায়। এসব ক্ষেত্রে প্রায়ই দেখা যায় যে তুল্যাংক পরিবাহিতা গাঢ়ত্বহ্রাসের সংগে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত হবার পরিবর্তে প্রথমে ক্রমশ হ্রাসপ্রাপ্ত হয়ে একটি সর্বনিম্ন মানে উপনীত হবার পর আবার বৃদ্ধি পেতে থাকে। কয়েকটি ক্ষেত্রে আবার গাঢ়ত্বহ্রাসের সংগে Λ প্রথমে একটি সর্বোচ্চ মানে উপনীত হবার পর একটি সর্বনিম্ন মান অতিক্রম করে। এরূপ একটি দ্রবণ হল তরল সালফার ডাই-অক্সাইডে দ্রবীভূত পটাশিয়াম আয়োডাইড।

1920 থেকে 1922 সালের মধ্যে ওয়ালডেন দেখান যে দ্রবণের যে গাঢ়ত্বে সর্বনিম্ন তুল্যাংক পরিবাহিতা পাওয়া যায়, তার সংগে দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবকের একটি নির্দিষ্ট সম্পর্ক আছে। এই গাঢ়ত্ব যদি c_m হয় এবং ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক যদি D হয় তাহলে সম্পর্ক হবে,

$$c_m = kD^3 \tag{20}$$

k নির্দিষ্ট তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে ধ্রুবক। এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে D-এর মান বেশি হলে c_m-এর মানও বেশি হবে। উচ্চ D-মানের দ্রাবকের ক্ষেত্রে c_m হবে খুবই বেশি। যদি এরূপ উচ্চ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণ তৈরী করা সম্ভব হয়ও, তাহলেও ঐ উচ্চ গাঢ়ত্বে অন্যান্য অনেক অসুবিধা দেখা দেবে, যার ফলে উচ্চ D-বিশিষ্ট দ্রাবকের ক্ষেত্রে লেখে সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যায় না।

জল এবং ডাই-অক্সেনের বিভিন্ন মিশ্রণের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক হবে বিভিন্ন। এইরূপ বিভিন্ন মিশ্রণ তৈরী করে তাকে দ্রাবক হিসেবে ব্যবহার করেন ফুঅস্ এবং ক্রউস্ (Fuoss and Kraus, 1933)। 25°C উষ্ণতায় এই মিশ্রণগুলির D-মান 78·6 থেকে 2·2 পর্যন্ত ছিল। দ্রাব ছিল টেট্রা-আইসো অ্যামাইল অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট। এই পরীক্ষাসমূহের ফলাফল (8·5) নং চিত্রে প্রদর্শিত হয়েছে। দেখা যাচ্ছে যে D-মান যত কমছে ততই সর্বনিম্ন পরিবাহিতা বিন্দু স্পষ্টতর হচ্ছে। যে গাঢ়ত্বে এই সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যাচ্ছে তা ওয়ালডেনের সমীকরণ থেকে পাওয়া গাঢ়ত্বের অনুরূপ।

অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা নির্ণয়ঃ ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের

ক্ষেত্রে দ্রবণকে যতই লঘু করা হোক না কেন, তুল্যাংক পরিবাহিতার বৃদ্ধি বন্ধ হয় না। যে লঘুতায় এই বৃদ্ধি বন্ধ হতে পারে সেই লঘুতাবিশিষ্ট দ্রবণ তৈরী করা এবং তা নিয়ে পরীক্ষা চালানো অসম্ভব। সেই কারণে এই ধরনের তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের Λ_0-মান নির্ণয়ের কোন প্রত্যক্ষ পদ্ধতি নেই। পরোক্ষ পদ্ধতিতে এদের Λ_0-মান নির্ণয় করা হয়ে থাকে (পরে কোলরাশ-সূত্রের প্রয়োগ দ্রষ্টব্য)। তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে অবশ্য কতকগুলি প্রত্যক্ষ পদ্ধতি চালু আছে। এগুলির প্রত্যেকটিতেই Λ-কে গাঢ়ত্ব c-এর কোন অপেক্ষক হিসাবে লেখচিত্রে স্থাপন করা হয় এবং লেখকে বর্ধিত করে Λ-অক্ষে ছেদক উৎপন্ন করে Λ_0-মান নির্ণয় করা হয়। যে সমীকরণ ব্যবহার করা হয়ে থাকে তা হল এই ধরনের

$$\Lambda = \Lambda_0 - ac^n \tag{21}$$

Λ হল c গাঢ়ত্বে তুল্যাংক পরিবাহিতা, a ও n ধ্রুবক। n-এর মান মোটামুটি 0·5। এই সমীকরণ লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। মোটামুটি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে Λ-$\sqrt{c}$ লেখ অঙ্কিত করে উপরে বর্ণিত পদ্ধতি অনুসরণ করে Λ_0 নির্ণয় করা যায়।

বৃহৎ উষ্ণতান্তরে (21) নং সমীকরণ খুব সন্তোষজনক নয়। এজন্য ওন্সাগার সমীকরণের (পরে দ্রষ্টব্য) উপর ভিত্তি করে একটি সমীকরণ নির্ণয় করা হয়ঃ

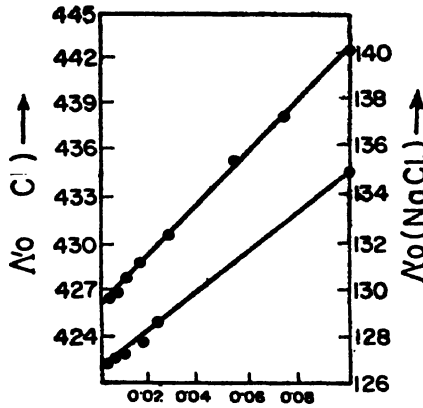
$$\Lambda = \Lambda_0' - (A+B)\sqrt{c},$$

$$\text{অর্থাৎ} \quad \Lambda_0' = \frac{\Lambda + A\sqrt{c}}{1 - B\sqrt{c}} \tag{22}$$

এক্ষেত্রে A এবং B ধ্রুবক। এই ধ্রুবকদ্বয়ের মান দ্রাবকের জ্ঞাত ধর্মসমূহ থেকে নির্ণয় করা যায়। মোটামুটি বেশি গাঢ়ত্বে Λ_0' ধ্রুবক নয়। বহু তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে নিচের মত একটি সমীকরণ প্রযোজ্যঃ

$$\Lambda_0' = \Lambda_0 + \alpha c \tag{23}$$

α ধ্রুবক। সুতরাং, (22) নং সমীকরণ দ্বারা নির্ণীত Λ_0'-মান গাঢ়ত্ব c-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যাবে তাকে শূন্য গাঢ়ত্ব পর্যন্ত বর্ধিত করে Λ_0 নির্ণয় করা যাবে। $25°C$ উষ্ণতায় এইরূপে

নিরূপিত HCl এবং NaCl-এর Λ_0-এর মান যথাক্রমে 426·16 এবং 126·45 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2} ।

চিত্র 8·6. অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা নির্ণয় (লৈখিক)

আয়নসমূহের স্বতন্ত্র প্রচরণ ; কোলরাশের সূত্র (The independent migration of ions ; Kohlrausch's law) : $18°C$ উষ্ণতায় নির্ণীত অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতার কয়েকটি মান নিম্নরূপ (একক ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}) :

KCl	130·0	KNO_3	126·3	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	133·0
NaCl	108·9	$NaNO_3$	105·2	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	111·9

এই মানগুলি থেকে দেখা যাচ্ছে যে অ্যানায়ন যদি একই থাকে তাহলে প্রতিক্ষেত্রেই K^+-এর পরিবর্তে Na^+ এলে, Λ_0-মান 21·1 একক কমে যাচ্ছে। আবার ক্যাটায়ন ঠিক রাখলে Λ_0-মান Cl^- থেকে NO_3^--এর জন্য 3·7 ; $\frac{1}{2}SO_4^{=}$ থেকে NO_3^--এর জন্য 6·7 এবং $\frac{1}{2}SO_4^{=}$ থেকে Cl^--এর জন্য 3·0 একক কমে যায়। উপরে উল্লেখিত তড়িৎ-বিশ্লেষ্য ছাড়া আরও বহু জোড়া তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে একই প্রকার আচরণ লক্ষ্য করা যায়। এ-থেকে বোঝা যায় যে অসীম লঘু দ্রবণে ক্যাটায়ন পরিবর্তনের ফলে অ্যানায়নের আচরণের বা অ্যানায়ন পরিবর্তনের ফলে ক্যাটায়নের আচরণের কোনরূপ পরিবর্তন হয় না, অর্থাৎ অসীম লঘুতায় তড়িৎ পরিবহণের ক্ষেত্রে ক্যাটায়ন বা অ্যানায়ন একে অপরের প্রভাববহির্ভূত হয়ে স্বতন্ত্রভাবে প্রচরণ করে। পরিবাহিতা পরিমাপ দ্বারা এ ধরনের আচরণ প্রথম লক্ষ্য করেন কোলরাশ (1879, 1885)। তিনি বলেন যে অসীম লঘু দ্রবণে প্রতিটি আয়ন মূল

তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের তুল্যাংক পরিবাহিতার প্রতি নিজস্ব অবদান রাখে এবং এই অবদান অপর আয়নসমূহের উপস্থিতি দ্বারা প্রভাবিত হয় না। সুতরাং কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতাকে দুই ভাগে ভাগ করা যায়, একটি ক্যাটায়নসমূহের বৈশিষ্ট্যসূচক এবং অপরটি অ্যানায়নসমূহের বৈশিষ্ট্যসূচক। এই দুই ভাগের যোগফলই হল মোট তুল্যাংক পরিবাহিতা। এই বক্তব্যকে **আয়নসমূহের স্বতন্ত্র প্রচরণের সূত্র** বা **কোলরাশের সূত্র** বলা হয়।

অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতায় (Λ_0) ক্যাটায়নের অবদান λ°_+ এবং অ্যানায়নের অবদান λ°_- হলে, এই সূত্র অনুসারে,

$$\Lambda_0 = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_- \qquad \cdots \qquad (24)$$

λ°_+ এবং λ°_--কে যথাক্রমে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের **আয়নীয় পরিবাহিতা** বলা হয়। একটি নির্দিষ্ট দ্রাবকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা একটি ধ্রুবক।

আয়নীয় পরিবাহিতা পরিমাপের পদ্ধতি পরে বর্ণিত হবে। $25°C$ উষ্ণতায় কয়েকটি আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা (8·3) নং তালিকায় প্রদত্ত হল।

তালিকা 8·3. অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতা, $25°C$, ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}

ক্যাটায়ন	λ°_+	অ্যানায়ন	λ°_-
H^+	349·82	OH^-	198
Tl^+	74·7	Br^-	78·4
K^+	73·52	I^-	76·8
NH_4^+	73·4	Cl^-	76·34
Ag^+	61·92	NO_3^-	71·44
Na^+	50·11	ClO_4^-	68·00
Li^+	38·69	HCO_3^-	44·5
$\frac{1}{2}Ba^{++}$	63·64	$\frac{1}{2}SO_4^{=}$	79·8
$\frac{1}{2}Ca^{++}$	59·5	$\frac{1}{3}Fe(CN)_6^{3-}$	101·0
$\frac{1}{2}Sr^{++}$	59·46	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	110·5
$\frac{1}{2}Mg^{++}$	53·06		

উপরের তালিকা থেকে স্পষ্টই বোঝা যাচ্ছে যে, আয়নের আকারের উপর আয়নীয় পরিবাহিতা নির্ভরশীল নয়। সমগণীয় শ্রেণীভুক্ত আয়নের ক্ষেত্রে দেখা যায় যে, আয়নের শৃংখলদৈর্ঘ্য বৃদ্ধির সংগে সংগে আয়নীয় পরিবাহিতা কমতে থাকে এবং শেষপর্যন্ত একটি মোটামুটি সীমাস্থ মান পাওয়া যায়। জৈব অ্যাসিডসমূহের অ্যানায়নগুলির পরিবাহিতা-ফল থেকে এ কথা আরো ভালো বোঝা যাবে।

তালিকা 8·4. জৈব অ্যাসিডসমূহের অ্যানায়নসমূহের আয়নীয় পরিবাহিতা—ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}—25°C

অ্যানায়ন	সংকেত	λ_0^-
ফর্মেট	HCO_2^-	~52
অ্যাসেটেট	$CH_3CO_2^-$	40·9
প্রোপিওনেট	$CH_3CH_2CO_2^-$	35·8
বিউটিরেট	$CH_3(CH_2)_2CO_2^-$	32·6
ভ্যালেরিয়ানেট	$CH_3(CH_2)_3CO_2^-$	~29
ক্যাপ্রয়েট	$CH_3(CH_2)_4CO_2^-$	~28

কোলরাশের সূত্রের প্রয়োগ ঃ (i) ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা নির্ণয় ঃ পূর্বেই বলা হয়েছে যে, তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের Λ_0-মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণয় করা গেলেও, ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে এরূপ নির্ণয় সম্ভব নয়। কোলরাশের সূত্র প্রয়োগ করে সহজেই ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের Λ_0-মান নিরূপণ করা সম্ভব। ধরা যাক একটি ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ MA M^+ এবং A^- আয়নে বিয়োজিত হয়। MCl, NaA এবং NaCl লবণত্রয়ের Λ_0-মান পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণয় করা সম্ভব হওয়ায়, কোলরাশের সূত্র অনুসারে,

$$\Lambda_{0MCl} = \lambda^0_{M^+} + \lambda^0_{Cl^-}\ ;\ \Lambda_{0NaA} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{A^-}\ ;$$

$$\Lambda_{0NaCl} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-}\ ।$$

সুতরাং $\Lambda_{0MCl} + \Lambda_{0NaA} - \Lambda_{0NaCl} = \lambda^0_{M^+} + \lambda^0_{A^-} = \Lambda_{0MA}$ ।

উদাহরণস্বরূপ, $\Lambda_{0CH_3COOH} = \Lambda_{0CH_3CO_2Na} + \Lambda_{0HCl} - \Lambda_{0NaCl}$ ।

$25°C$ উষ্ণতায় পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণীত $\Lambda_{0HCl}=426{\cdot}16$; $\Lambda_{0CH_3CO_2Na}=91{\cdot}0$ এবং $\Lambda_{0NaCl}=126{\cdot}45$ ।

$$\therefore \quad \Lambda_{0CH_3CO_2H}=91{\cdot}0+426{\cdot}16-126{\cdot}45$$

$$=390{\cdot}71 \text{ ওম্}^{-1} \text{ সে.মি.}^2 ।$$

(ii) **অত্যল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয় :** পরিবাহিতা জলে (পুনঃপাতিত জল) প্রথমে অত্যল্প দ্রবণীয় লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণ তৈরী করা হয়। জলের বিশিষ্ট পরিবাহিতা আগেই মেপে নেওয়া হয়, পরে সম্পৃক্ত দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা মেপে, তার থেকে জলের বিশিষ্ট পরিবাহিতা বাদ দিয়ে লবণের আয়নসমূহের দ্বারা উৎপাদিত বিশিষ্ট পরিবাহিতা (κ) নির্ণয় করা হয়। একে "দ্রাবকের জন্য সংশোধন" (solvent correction) বলা হয়। যেহেতু দ্রবণটি খুবই লঘু, সেইজন্য এই সম্পৃক্ত দ্রবণকে অসীম লঘু দ্রবণ ধরা যায়। এই দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতাকে অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতার (Λ_0) সমান ধরা যায়। দ্রবণের গাঢ়ত্ব যদি c নর্ম্যাল হয়, তাহলে,

$$\Lambda_0=\frac{1000\kappa}{c} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (25)$$

Λ_0 পাওয়া যায় আয়নীয় পরিবাহিতার যোগফল থেকে। উপরে (i)-এ বর্ণিত পদ্ধতি অনুসরণ করেও Λ_0 নির্ণয় করা যায়। সুতরাং দ্রবণে লবণের গাঢ়ত্ব, অর্থাৎ দ্রাব্যতা, c (25) নং সমীকরণ থেকে হিসাব করা যায়।

ধরা যাক লবণটি $BaSO_4$। $25°C$ উষ্ণতায় আয়নীয় পরিবাহিতার মান ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\Lambda_{0BaSO_4}=\lambda^{\circ}_{\frac{1}{2}Ba^{2+}}+\lambda^{\circ}_{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}=63{\cdot}64+79{\cdot}8$$

$$=143{\cdot}44 \text{ ওম্}^{-1} \text{ সে.মি.}^2 ।$$

অথবা, $\Lambda_{0BaSO_4}=\Lambda_{0BaCl_2}+\Lambda_{0Na_2SO_4}-\Lambda_{0NaCl}$

$$=139{\cdot}98+129{\cdot}91-126{\cdot}45$$

$$=143{\cdot}44 \text{ ওম্}^{-1} \text{ সে.মি.}^2 ।$$

উদাহরণ : $25°C$ উষ্ণতায় কোল্‌রাশ সম্পৃক্ত সিলভার ক্লোরাইড (জলীয়) দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা পান $3{\cdot}41\times10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$ এবং জলের বিশিষ্ট পারিবাহিতা পান $1{\cdot}60\times10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$। ঐ উষ্ণতায়

সিলভার ও ক্লোরাইডের আয়নীয় পরিবাহিতা যথাক্রমে 61·92 এবং 76·34 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}। জলে সিলভার ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা নিরূপণ কর।

লবণহেতু দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা $(\kappa) = (3{\cdot}41 - 1{\cdot}60) \times 10^{-6}$

$= 1{\cdot}81 \times 10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$।

$\Lambda_{0\,AgCl} = \lambda^{\circ}_{Ag^+} + \lambda^{\circ}_{Cl^-} = 61{\cdot}92 + 76{\cdot}34$

$= 138{\cdot}3$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}।

সুতরাং দ্রাব্যতা

$$c = \frac{1000\kappa}{\Lambda_0} = \frac{1000 \times 1{\cdot}81 \times 10^{-6}}{138{\cdot}3}$$

$= 1{\cdot}31 \times 10^{-5}$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার।

এ কথা স্মরণ রাখা প্রয়োজন যে নির্ণীত দ্রাব্যতা c সম্পৃক্ত দ্রবণে আয়নের গাঢ়ত্ব নির্দেশক। সাধারণত লবণগুলি দ্রবণে সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে বলে এই গাঢ়ত্ব লবণের দ্রাব্যতার সমান হয়। কিন্তু সম্পৃক্ত দ্রবণে লবণ যদি সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় না থাকে তাহলে নির্ণীত দ্রাব্যতা প্রকৃত দ্রাব্যতা থেকে কম হবে। যেমন $18°C$ উষ্ণতায় কোল্‌রাশ থ্যালাস ক্লোরাইডের দ্রাব্যতা পরিবাহিতা পরিমাপ থেকে পেলেন $1{\cdot}28 \times 10^{-2}$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার, অথচ প্রত্যক্ষ দ্রাব্যতা পরিমাপের দ্বারা পেলেন $1{\cdot}32 \times 10^{-2}$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার।

আবার লবণের বিয়োজন যদি সরল না হয়, অর্থাৎ লবণের বিয়োজনের ফলে সরল আয়ন গঠিত না হয়ে জটিল আয়ন গঠিত হয়, তাহলে পরিবাহিতা পরিমাপ থেকে নির্ণীত দ্রাব্যতা খুবই ত্রুটিপূর্ণ হবে; যেমন—ল্যান্থানাম অক্স্যালেটের দ্রাব্যতা $25°C$ উষ্ণতায় পরিবাহিতা পদ্ধতিতে পাওয়া যায় $6{\cdot}65 \times 10^{-6}$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার, কিন্তু প্রত্যক্ষ দ্রাব্যতা পরিমাপ থেকে পাওয়া যায় $2{\cdot}22 \times 10^{-5}$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার। দুটি মানের এই বিরাট পার্থক্যের কারণ অসম্পূর্ণ বিয়োজন এবং জটিল আয়ন গঠন।

অ্যাসিডের ক্ষারগ্রাহিতা নির্ণয়ঃ বহু অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণের পরিবাহিতা পরিমাপের ফল পর্যালোচনা করে নিম্নোক্ত সমীকরণটি আবিষ্কার করেন অস্টওয়াল্ড (1887)ঃ

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 11b \quad \cdots \quad (26)$$

$\wedge_{1024}$ এবং $\wedge_{32}$ হল $25°C$ উষ্ণতায় যথাক্রমে অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণের দুটি লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা, এক গ্রাম তুল্যাংক প্রতি 1024 লিটারে এবং এক গ্রাম তুল্যাংক প্রতি 32 লিটারে। b হল অ্যাসিডের ক্ষারগ্রাহিতা। (26) নং সমীকরণ প্রয়োগ করে অস্টওয়াল্ড অনেকগুলি অ্যাসিডের সঠিক ক্ষারগ্রাহিতা নিরূপণ করেন। কিন্তু অতিক্ষীণ অ্যাসিড-সমূহের ক্ষেত্রে এই নিয়ম ঘটে না, কারণ তাদের লবণগুলি জলে অধিক পরিমাণে আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়।

আয়নীয় সচলতা (ionic mobility) **নির্ণয় :** নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একক বিভব বিভেদে (এক ভোল্ট প্রতি সেণ্টিমিটার) কোন আয়নের বেগকে ঐ আয়নের সচলতা বলা হয়।

অসীম লঘুতায় কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থকে সম্পূর্ণ বিয়োজিত মনে করা যায়। উপরন্তু উৎপন্ন সকল আয়নই বাধাহীনভাবে বিদ্যুৎ পরিবহণে সক্ষম হয়। এমতাবস্থায় প্রতিটি তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে সমসংখ্যক আয়ন (এক গ্রাম তুল্যাংকের বিয়োজন থেকে প্রাপ্ত) পরিবহণে অংশগ্রহণ করে। এদের মোট আধান প্রতিক্ষেত্রে একই হয়। কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের বিদ্যুৎ-বহনক্ষমতা অর্থাৎ পরিবাহিতা পাওয়া যায় মোট আয়নসংখ্যা, আয়নবাহিত আধান এবং আয়নের প্রকৃত দ্রুতির গুণফল থেকে। সর্বক্ষেত্রে মোট আধান একই হওয়ায়, কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা ($\wedge_0$) কেবলমাত্র আয়নীয় বেগের উপর নির্ভরশীল হবে। বিভিন্ন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের $\wedge_0$-মানের পার্থক্য তাদের বিয়োজনের ফলে উৎপন্ন আয়নসমূহের বেগের পার্থক্যহেতু ঘটে থাকে। যদি কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে অসীম লঘুতায় পরা ও অপরা আয়নের সচলতা যথাক্রমে $u°_+$ এবং $u°_-$ হয়, তাহলে উপরে প্রদত্ত যুক্তি অনুযায়ী লেখা যায়,

$$\wedge_0 = k(u°_+ + u°_-) = ku°_+ + ku°_- \quad \cdots \quad (27)$$

k সমানুপাতিক ধ্রুবক এবং সব তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে এর একই মান হয়।

কোলরাশের সূত্র অনুসারে, $\wedge_0 = \lambda°_+ + \lambda°_-$।

যেহেতু $\lambda°_+$ এবং $u°_+$ কেবলমাত্র পরা আয়নের প্রকৃতির উপর এবং $\lambda°_-$ এবং $u°_-$ কেবলমাত্র অপরা আয়নের প্রকৃতির উপরে নির্ভরশীল, অতএব উপরের সমীকরণদ্বয় থেকে পাওয়া যায়,

$$\lambda°_+ = ku°_+ \text{ এবং } \lambda°_- = ku°_- \quad \cdots \quad (28)$$

1 বর্গ সেণ্টিমিটার প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফলবিশিষ্ট দুটি তড়িৎ-দ্বারকে পরস্পরের থেকে 1 সেণ্টিমিটার দূরে স্থাপন করে তার মধ্যে c গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার দ্রাব্যবিশিষ্ট একটি অতিলঘু দ্রবণ রাখা হলে এবং তড়িৎ-দ্বার দুটির মধ্যে 1 ভোল্ট বিভবপার্থক্য প্রয়োগ করা হলে, প্রাপ্ত পরিবাহিতা হবে দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা (κ)। দ্রবণটি অতিলঘু হওয়ায় মনে করা যায় যে,

$$\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_- = \wedge_0 = \frac{1000\kappa}{c}$$

বা $$\kappa = \frac{c(\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-)}{1000}$$

দ্রবণের মধ্য দিয়ে I অ্যাম্পিয়ার প্রবাহ সঞ্চারিত হলে, একক বিভবপার্থক্যে $I = 1/R$ হবে। সংজ্ঞানুসারে $1/R$ মোট পরিবাহিতার সমান। এক্ষেত্রে মোট পরিবাহিতা κ। সুতরাং $I = \kappa$। অতএব

$$I = \kappa = \frac{c(\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-)}{1000}\text{।}$$

যেহেতু u°_+ এবং u°_- একক বিভব-বিভেদে আয়নীয় বেগ, সুতরাং এক সেকেণ্ড সময়ে u°_+ সেণ্টিমিটার দূরত্বের মধ্য থেকে আসা (প্রবাহের দিকে) সবগুলি পরা আয়ন একটি নির্দিষ্ট তল অতিক্রম করবে। যদি তলের 1 বর্গ সেণ্টিমিটার ক্ষেত্র বিবেচ্য হয় তাহলে এক সেকেণ্ডে u°_+ ঘন সেণ্টিমিটার আয়তনের সব আয়ন এই তল অতিক্রম করবে। একই ভাবে প্রবাহের বিপরীতদিকে u°_- ঘন সেণ্টিমিটার আয়তনের সকল অপরা আয়ন এক সেকেণ্ডে কোন নির্দিষ্ট তলের 1 বর্গ সেণ্টিমিটার ক্ষেত্র অতিক্রম করবে। তাহলে পরা ও অপরা আয়নের সম্মিলিত অতিক্রান্ত আয়তন হবে $(u^\circ_+ + u^\circ_-)$ ঘন সেণ্টিমিটার প্রতি সেকেণ্ডে। এই আয়তনে মোট গ্রাম তুল্যাংকের সংখ্যা $(u^\circ_+ + u^\circ_-)c/1000$। প্রতি গ্রাম তুল্যাংক আয়ন এক ফ্যারাডে তড়িৎ-বহনে সক্ষম। সুতরাং উপরোক্ত অবস্থায় মোট বাহিত বিদ্যুতের পরিমাণ হবে $F(u^\circ_+ + u^\circ_-)c/1000$ কুলম্ব। সময় যেহেতু এক সেকেণ্ড, অতএব এই রাশি প্রবাহের সমান হবে। অতএব

$$I = \frac{F(u^\circ_+ + u^\circ_-)c}{1000}$$

$$\therefore \quad F(u^\circ_+ + u^\circ_-) = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_- \qquad \cdots \qquad (28)$$

সুতরাং (27) নং সমীকরণের k ফ্যারাডে F-এর সমান হবে। অতএব

$$\lambda^{\circ}_{+} = Fu^{\circ}_{+} \text{ এবং } \lambda^{\circ}_{-} = Fu^{\circ}_{-} \quad \cdots \quad (29)$$

(29) নং সমীকরণের সাহায্যে কোন আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা λ°-কে ফ্যারাডে F অর্থাৎ 96,500 কুলম্ব দ্বারা ভাগ করে একক বিভববিভেদে সেই আয়নের বেগ নির্ণয় করা যায়। এই বেগ অবশ্য লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে, বিশেষ করে তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে, এই বেগ উল্লেখযোগ্য ভাবে হ্রাস পায়। যেহেতু আয়নের বেগ বিভববিভেদের সমানুপাতিক, সুতরাং উপরোক্ত ভাবে প্রাপ্ত u°-মানের সাহায্যে যে কোন বিভববিভেদে আয়নের বেগ পরিমাপযোগ্য হবে। (29) নং সমীকরণের সাহায্যে হিসাব করে প্রাপ্ত 25°C উষ্ণতায় কয়েকটি আয়নের সচলতা (8·5) নং তালিকায় প্রদত্ত হল।

তালিকা 8·5. আয়নীয় সচলতা (25°C)

আয়ন	সচলতা সে.মি.^{2}/ভোল্ট সেকেণ্ড	আয়ন	সচলতা সে.মি.^{2}/ভোল্ট সেকেণ্ড
হাইড্রোজেন	$3{\cdot}62 \times 10^{-4}$	হাইড্রক্সিল	$20{\cdot}5 \times 10^{-4}$
পটাশিয়াম	7·61	সালফেট	8·27
বেরিয়াম	6·60	ক্লোরাইড	7·91
সোডিয়াম	5·19	নাইট্রেট	7·40
লিথিয়াম	4·01	বাইকার্বনেট	4·61

আয়নীয় পরিবাহিতা ও উষ্ণতা : অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতা, λ, সর্বক্ষেত্রেই উষ্ণতার সংগে বৃদ্ধি পায়। উষ্ণতার উপর অসীম লঘুতার এই নির্ভরশীলতা নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায় :

$$\lambda^{\circ}_{t} = \lambda^{\circ}_{25} [1 + \alpha (t - 25) + \beta (t - 25)^2] \quad \cdots \quad (30)$$

এখানে λ°_{t} ও λ°_{25} হল যথক্রমে t° ও 25°C উষ্ণতায় কোন আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা এবং α ও β নির্দিষ্ট দ্রাবকে ঐ আয়নের জন্য ধ্রুবক। উষ্ণতার স্বল্পপরিসরের ক্ষেত্রে β-কে উপেক্ষা করা যায়। দেখা যায় যে

হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়ন ব্যতীত অপর আয়নসমূহের ক্ষেত্রে α-এর পরীক্ষালব্ধ মান জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে 0·02 হয় $25°C$ উষ্ণতায়।

আয়নীয় পরিবাহিতা ও সান্দ্রতা (Ion conductance and viscosity): উষ্ণতার সংগে আয়নীয় পরিবাহিতার পরিবর্তনের হার থেকে দেখা যায় যে $25°C$ উষ্ণতায় হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়ন ব্যতিরেকে অপর সকল ক্ষেত্রেই জলীয় দ্রবণে পরিবাহিতার সক্রিয়তা শক্তি হয় 3·6 কিলোক্যালরি। ঐ উষ্ণতায় জলের সান্দ্রপ্রবাহের সক্রিয়তা শক্তি 3·8 কিলোক্যালরি। এ-থেকে অনুমান করা যায় যে আয়নীয় পরিবাহিতার ধনাত্মক উষ্ণতা-গুণাংক ও সান্দ্রপ্রবাহের ঋণাত্মক উষ্ণতা-গুণাংকের মান খুবই কাছাকাছি হবে। এর অর্থ হল একটি নির্দিষ্ট আয়নের অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতা λ° এবং জলের সান্দ্রতা η-এর গুণফল বিভিন্ন উষ্ণতায় একই হবে। এই সিদ্ধান্ত সর্বক্ষেত্রে সমানভাবে প্রযোজ্য না হলেও, বহু আয়নের $\lambda^{\circ}\eta$ মোটামুটি উষ্ণতা-নিরপেক্ষ হয় (জলীয় মাধ্যমে)। অজলীয় মাধ্যমে যে স্বল্প তথ্যাদি আহরিত হয়েছে তাতে দেখা যায় যে সেক্ষেত্রেও $\lambda^{\circ}\eta$ মোটামুটি ধ্রুবক হয়। নিচে অ্যাসেটেট আয়নের জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে $\lambda^{\circ}\eta$-মান দেওয়া হল। লক্ষণীয় যে $\lambda^{\circ}\eta$ $0°C$ থেকে $156°C$ উষ্ণতা পর্যন্ত প্রায় একই থাকে।

তালিকা 8·6. অ্যাসেটেট আয়নের $\lambda^{\circ}\eta$-মান

উষ্ণতা	0°	18°	25°	59°	75°	100°	128°	156°
$\lambda^{\circ}\eta$	0·366	0·368	0·366	0·368	0·369	0·368	0·369	0·369

অসীম লঘু দ্রবণের আয়নের গতি যদি স্টোক্‌স্-এর সূত্র মেনে চলে তাহলে সহজেই দেখানো যায় যে $\lambda^{\circ}\eta$ ধ্রুবক হবে। f বিভব বিভেদে r ব্যাসার্ধবিশিষ্ট কোন আয়নের অবিচল বেগ u° হলে স্টোক্‌স্ সূত্র অনুসারে

$$f = 6\pi\eta r u^{\circ} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (31)$$

নির্দিষ্ট আয়নের ক্ষেত্রে বিভিন্ন সান্দ্র মাধ্যমে r-কে মোটামুটি ধ্রুবক ধরে নিলে নির্দিষ্ট বিভব বিভেদে ηu° ধ্রুবক হবে। আয়নীয় বেগ u° যেহেতু আয়নীয় পরিবাহিতা λ°-এর সমানুপাতিক, সুতরাং $\lambda^{\circ}\eta$-ও ধ্রুবক হবে।

কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসীম লঘু দ্রবণে $\lambda^{\circ}_{+}\eta$ এবং $\lambda^{\circ}_{-}\eta$ উভয়েরই ধ্রুবক হওয়া উচিত। এদের যোগফল $(\lambda^{\circ}_{+} + \lambda^{\circ}_{-})\eta$ অর্থাৎ $\Lambda_{0}\eta$-ও ধ্রুবক

হবে। Λ_0 ঐ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা। $\Lambda_0\eta$-এর মান দ্রাবকের প্রকৃতি-নিরপেক্ষ হবে। এই তথ্যটি আবিষ্কার করেন ওয়ালডেন (1906)। এজন্য একে **ওয়ালডেনের নিয়ম** বলা হয়। সুতরাং ওয়ালডেনের নিয়ম হল

$$\Lambda_0\eta = \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad \cdots \quad (32)$$

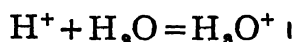
ওয়ালডেন টেট্রাইথাইল অ্যামোনিয়াম আয়োডাইডের দ্রবণের (বিভিন্ন মাধ্যমে) ক্ষেত্রে $25°C$ উষ্ণতায় $\Lambda_0\eta$ নির্ণয় করেন। দেখা যায় যে এই তড়িৎ-বিশ্লেষ্য এবং অন্যান্য তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে ওয়ালডেনের নিয়ম মোটামুটি প্রযোজ্য। হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়নসমন্বিত তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে ওয়ালডেনের নিয়ম খাটে না।

অস্বাভাবিক আয়নীয় পরিবাহিতা : পূর্বেই বলা হয়েছে যে অসীম লঘু দ্রবণে হাইড্রোজেন ও হাইড্রক্সিল আয়নের ক্ষেত্রে $\lambda^0\eta$-মান বিভিন্ন দ্রাবকে এবং বিভিন্ন উষ্ণতায় একই হয় না। $25°C$ উষ্ণতায় বিভিন্ন দ্রাবকে হাইড্রোজেন আয়নের $\lambda^0\eta$-মান নিচে দেওয়া হল :

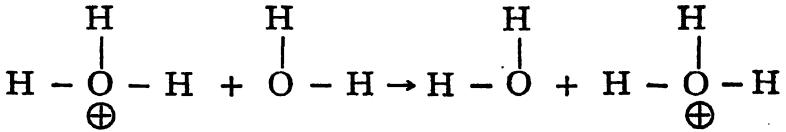
তালিকা 8·7. হাইড্রোজেন আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা-সান্দ্রতা গুণফল

দ্রাবক	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	CH_3COCH_3	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$	NH_3
$\lambda^0\eta$	314	0·774	0·641	0·277	0·395	0·401	0·359

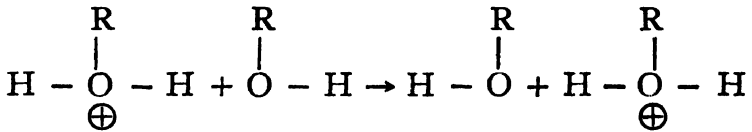
এই তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে যে হাইড্রোজেন আয়নের $\lambda^0\eta$-মান হাইড্রক্সিল আয়নসমন্বিত দ্রাবকের ক্ষেত্রে, বিশেষ করে জলের ক্ষেত্রে, অস্বাভাবিকভাবে বেশি। হাইড্রোজেন আয়নের আর্দ্রকরণ শক্তি (energy of hydration) খুবই বেশি হওয়ায় জলীয় মাধ্যমে এই আয়ন সবসময়েই H_3O^+ হিসাবে অবস্থান করে :

$$H^+ + H_2O = H_3O^+ \text{।}$$

এই H_3O^+ আয়নের ব্যাসার্ধ Na^+ আয়নের ব্যাসার্ধের খুব কাছাকাছি হওয়ায় আশা করা যায় যে এর $\lambda^0\eta$-মান Na^+ আয়নের $\lambda^0\eta$-মানের খুব কাছাকাছি হবে। প্রকৃতপক্ষে অ্যাসেটোন, নাইট্রোমিথেন, নাইট্রোবেনজিন প্রভৃতি হাইড্রক্সিল আয়নবর্জিত দ্রাবকে এ-কথা সত্য হলেও হাইড্রক্সিল আয়নসমন্বিত দ্রাবকে এই মান Na^+ আয়নের $\lambda^0\eta$-মান অপেক্ষা বহুগুণ বেশি হয়।

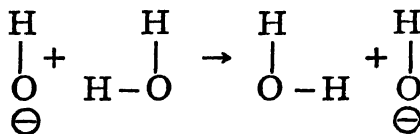
এর কারণ হিসাবে মনে করা হয় যে জলীয় মাধ্যমে H_3O^+ আয়নের স্বাভাবিক প্রচরণ ছাড়া অন্য কোন ভাবে অতিদ্রুতভাবে আয়নীয় আধানের স্থানান্তরণ ঘটে। এই আয়নীয় আধানের স্থানান্তরণ নিচের মত হয় :

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \oplus \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \oplus \end{array}$$

অর্থাৎ H_2O অণু, যারা পরপর আছে, এই স্থানান্তরণে সাহায্য করে এবং তারই ফলে আয়নীয় পরিবাহিতাও খুব বেড়ে যায়।

মিথাইল ও ইথাইল অ্যালকোহল মাধ্যমে হাইড্রোজেন আয়নের অস্বাভাবিক আচরণ জলের তুলনায় অনেক কম। এক্ষেত্রেও জলীয় মাধ্যমের অনুরূপ ঘটে থাকে :

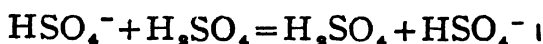
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \oplus \end{array} + \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \oplus \end{array}$$

অ্যালকিল মূলক R-এর শৃংখলদৈর্ঘ্য বৃদ্ধির সংগে সংগে হাইড্রোজেন আয়নের আচরণের অস্বাভাবিকতাও হ্রাস পায়। এ-থেকে মনে করা হয় যে একটি কোহল অণু থেকে অপর একটি কোহল অণুতে H^+ আয়নের স্থানান্তরণের জন্য একটি শক্তি-প্রাচীর আছে এবং R-এর ওজনবৃদ্ধির সংগে সংগে এই প্রাচীরের উচ্চতা বৃদ্ধি পায়, যার ফলে H^+-আয়নের স্থানান্তরণ বাধাপ্রাপ্ত হয়।

হাইড্রক্সিল আয়নের অস্বাভাবিক আয়নীয় পরিবাহিতার জন্যও প্রোটন স্থানান্তরণ দায়ী বলে মনে করা হয়। নিচের মত স্থানান্তরণ হয় এবং উৎপন্ন জল অণু ঘুরে যায়।

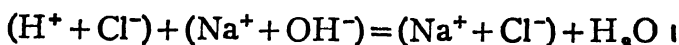
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ \ominus \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O} \\ \ominus \end{array}$$

জলীয় মাধ্যম ছাড়া অন্য মাধ্যমে হাইড্রক্সিল আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতায় খুব একটা অস্বাভাবিকতা লক্ষ্য করা যায় না। এইসকল ক্ষেত্রে শক্তি-

প্রাচীরের উচ্চতা জলীয় মাধ্যমের ক্ষেত্রে শক্তি-প্রাচীরের উচ্চতা অপেক্ষা অনেক বেশি হওয়ায় এরূপ হয় বলে মনে করা হয়ে থাকে।

সালফিউরিক অ্যাসিড মাধ্যমে HSO_4^- আয়নের অস্বাভাবিক আয়নীয় পরিবাহিতা লক্ষ্য করা যায়। এক্ষেত্রে অপরা আধান স্থানান্তরণ নিচের মত হয় বলে অনুমান করা হয়ঃ

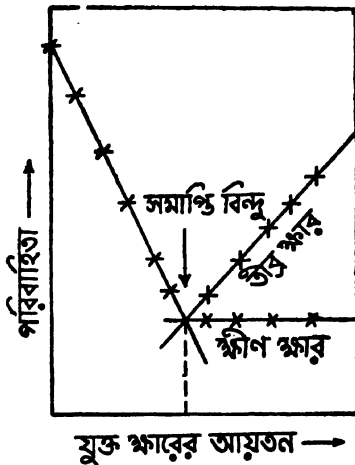
$$HSO_4^- + H_2SO_4 = H_2SO_4 + HSO_4^-$$।

পরিবাহিতা টাইট্রেশন (Conductometric titration)ঃ

(i) তীব্র অ্যাসিডসমূহ—তীব্র অ্যাসিড-দ্রবণের পরিবাহিতা হবে খুবই বেশি; কারণ হাইড্রোজেন আয়ন ক্যাটায়নসমূহের মধ্যে সর্বাধিক তড়িৎ বহনে সক্ষম। এই অ্যাসিড-দ্রবণে তীব্র ক্ষার-দ্রবণ যোগ করলে অ্যাসিড ক্রমশ প্রশমিত হবে এবং লবণ ও জল উৎপন্ন হবে। যেমন HCl দ্রবণে NaOH দ্রবণ যোগ করলে বিক্রিয়া ঘটবে নিচের মতঃ

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$।

আরম্ভে দ্রবণে H^+ এবং Cl^- আয়ন ছিল, বিক্রিয়াশেষে রইল Na^+ এবং Cl^-। সুতরাং এই বিক্রিয়ায় নীট আয়নীয় পরিবর্তন হল Na^+ আয়ন দ্বারা H^+ আয়নের প্রতিস্থাপন। যেহেতু Na^+ আয়নের পরিবাহিতা H^+ আয়নের পরিবাহিতা অপেক্ষা খুবই কম, সেই কারণে NaOH দ্রবণ যোগ করার সংগে সংগে দ্রবণের পরিবাহিতা ক্রমশ হ্রাস পাবে। যখন সমতুল্য পরিমাণ NaOH দ্রবণ যোগ করা হবে, তখন দ্রবণের পরিবাহিতা হবে নিম্নতম। তারপর আরও NaOH দ্রবণ যোগ করলে Na^+ ও OH^- আয়নের উপস্থিতি বাড়বে এবং OH^- অ্যানায়নসমূহের মধ্যে সর্বাধিক তড়িৎ পরিবহণক্ষম হওয়ায় দ্রবণের পরিবাহিতা ভালোরকম বৃদ্ধি পেতে থাকবে। যদি পরিবাহিতার বিপরীতে যুক্ত টাইট্রান্টের আয়তন স্থাপন করে লেখ অঙ্কিত করা হয়, তাহলে প্রথমে একটি ঋণাত্মক নতিবিশিষ্ট এবং শেষে একটি ধনাত্মক নতিবিশিষ্ট সরলরেখা পাওয়া যাবে। এই দুটি সরলরেখার ছেদবিন্দুই হল টাইট্রেশনের সমাপ্তিবিন্দু।

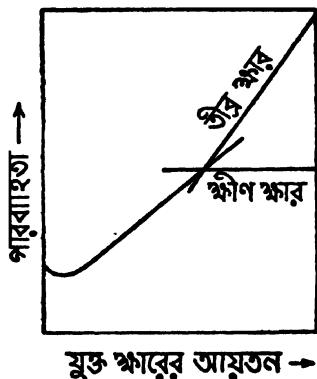
এ ধরনের টাইট্রেশনে সেলের মধ্যে নির্দিষ্ট আয়তন অ্যাসিড নেওয়া হয় এবং বুরেটে অ্যাসিড-দ্রবণের মোটামুটি দশগুণ গাঢ়ত্ববিশিষ্ট ক্ষারদ্রবণ নেওয়া হয়। ক্ষারের গাঢ়ত্ব অ্যাসিডের গাঢ়ত্বের দশগুণ হওয়ায়, উভয়ের মিশ্রণের ফলে আয়তনের পরিবর্তন হবে সামান্য। ক্ষারদ্রবণ প্রতিবারে

এক বা একাধিক ফোঁটা যোগ করা হয়, কিন্তু সমাপ্তিবিন্দুর কাছাকাছি এক ফোঁটা করেই যোগ করা হয়। ফোঁটা-ফোঁটা টাইট্রান্ট যোগ করতে হয় বলে সাধারণ বুরেটের পরিবর্তে মাইক্রোবুরেট ব্যবহার করা হয়। এতে ফোঁটার আয়তন কম হয় এবং টাইট্রেশনে ভ্রান্তির পরিমাণও কম হয়।

অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতার হিসাব এক্ষেত্রে সম্পূর্ণ প্রযোজ্য না হলেও, এই আয়নীয় পরিবাহিতার তথ্যাবলীর সাহায্যে টাইট্রেশন লেখসমূহের প্রকৃতি নিরূপণ করা সম্ভব। যেমন উপরোক্ত টাইট্রেশনের ক্ষেত্রে Na^+ আয়ন দ্বারা H^+ আয়নের প্রতিস্থাপনের ফলে পরিবাহিতার হ্রাস হবে

চিত্র 8·7. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন (তীব্র অ্যাসিড)

মোটামুটি 299 একক এবং সমাপ্তিবিন্দুর পরে NaOH যোগ করার ফলে পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাবে 248 একক। সুতরাং টাইট্রেশন লেখের প্রথমাংশের নিম্নগামিতা শেষাংশের ঊর্ধ্বমুখিতার চেয়ে বেশি হবে। যদি টাইট্রান্ট হিসাবে ক্ষীণ ক্ষারদ্রবণ ব্যবহার করা হয়, তাহলে টাইট্রেশন লেখের প্রথমাংশে কোন পরিবর্তন হবে না, কারণ আয়নীয় পরিবর্তন একই ধরনের হবে। কিন্তু শেষাংশ অন্যরূপ হবে। সমাপ্তিবিন্দুর পরে অতিরিক্ত ক্ষার যোগ করলে পরিবাহিতার খুব সামান্যই বৃদ্ধি ঘটবে, কারণ ক্ষারকটি ক্ষীণ। বাস্তবক্ষেত্রে এই শেষাংশ টাইট্রান্ট-আয়তন অক্ষের সমান্তরাল হয়।

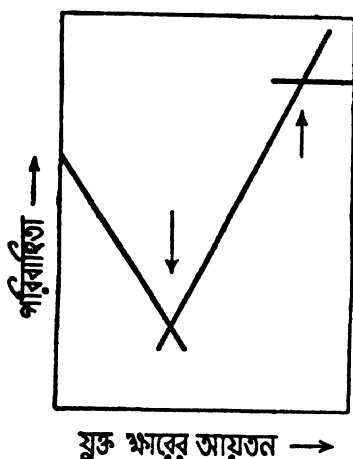
(ii) **ক্ষীণ অ্যাসিড**—ক্ষীণ অ্যাসিডের টাইট্রেশন লেখ (8·8) নং চিত্রে দেখানো হল। ধরা যাক, অ্যাসিডটি অ্যাসেটিক অ্যাসিড এবং টাইট্রান্ট তীব্র

ক্ষারক NaOH-এর দ্রবণ। দ্রবণের প্রারম্ভিক পরিবাহিতা কম হবে, কেননা অ্যাসিডটি ক্ষীণ হওয়ায় দ্রবণে আয়নের পরিমাণ হবে সামান্য। এই সময়ে

চিত্র 4·4. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন (ক্ষীণ অ্যাসিড)

ক্ষার যোগ করার ফলে যদিও তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য লবণ (এক্ষেত্রে সোডিয়াম অ্যাসেটেট) তৈরী হবে, তৎসত্ত্বেও পরিবাহিতা কিছুটা কমবে। এর কারণ উৎপন্ন লবণ অ্যাসিডের বিয়োজনমাত্রা আরও কমিয়ে দেবে সাধারণ আয়ন-প্রভাব হেতু। এ ধরনের হ্রাস কেবলমাত্র প্রারম্ভিক স্তরেই হবে। তারপর লেখটি ক্রমশ ঊর্ধ্বগামী হবে। এই ঊর্ধ্বগামিতার জন্য দায়ী উৎপন্ন লবণ। তীব্র ক্ষারকের OH^- আয়ন জল গঠন করায় তার কোন অবদান এক্ষেত্রে থাকবে না। কিন্তু সমাপ্তিবিন্দুর পরে এই OH^- আয়নের প্রভাব লক্ষণীয় হবে এবং তখন পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাবে Na^+ এবং OH^- আয়নের সম্মিলিত প্রভাবে। পূর্বে প্রভাব ছিল Na^+ ও CH_3COO^- আয়নের। OH^- আয়ন CH_3COO^- আয়ন অপেক্ষা অধিক পরিবাহী হওয়ায়, পরিবাহিতার বৃদ্ধির হার শেষাংশে বেশি হবে। ফলে সমাপ্তিবিন্দুর পরে পৃথক নতিবিশিষ্ট সরলরেখা পাওয়া যাবে। সমাপ্তিবিন্দুর পূর্বে ও পরে প্রাপ্ত লেখদ্বয়ের ছেদবিন্দু হবে সমাপ্তিবিন্দু।

টাইট্রান্ট হিসাবে ক্ষীণ ক্ষারক (যেমন NH_4OH) ব্যবহার করলে (i) অংশে উল্লেখিত কারণে টাইট্রেশন লেখের শেষাংশ টাইট্রান্ট-আয়তন অক্ষের সমান্তরাল হবে, প্রথমাংশের প্রকৃতির প্রায় কোন পরিবর্তনই হবে না; কারণ অ্যাসিড ও ক্ষারক উভয়েই যদিও ক্ষীণ, উৎপন্ন লবণ কখনই ক্ষীণ

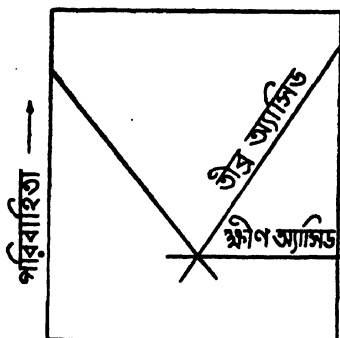
নয়। ফলে পরিবাহিতা বৃদ্ধির হার ক্ষীণ অ্যাসিড-তীব্রক্ষারক টাইট্রেশনের ক্ষেত্রে যেরূপ হয়, এক্ষেত্রেও সেইরূপ হবে।

যদি তীব্র ও ক্ষীণ অ্যাসিডের মিশ্রণকে টাইট্রেট করা হয় এবং ক্ষারক যদি ক্ষীণ হয়, তাহলে টাইট্রেশন লেখ (8·9) নং চিত্রের অনুরূপ হবে। তীব্র ক্ষারক ব্যবহার করলে শেষাংশ সমান্তরাল না হয়ে ক্রমশ উর্ধ্বমুখী হবে। এক্ষেত্রে যুক্ত ক্ষারক প্রথমে আক্রমণ করবে তীব্র অ্যাসিডকে। তীব্র অ্যাসিড

চিত্র 8·9. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন
(তীব্র ও ক্ষীণ অ্যাসিডের মিশ্রণ)

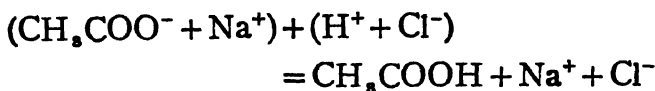
সম্পূর্ণ প্রশমিত হলে ক্ষীণ অ্যাসিড আক্রান্ত হবে। সুতরাং টাইট্রেশন লেখ প্রথমে নিম্নগামী হবে, দ্বিতীয় অংশে উর্ধ্বগামী হবে এবং তৃতীয় অংশে ক্ষারকের প্রকৃতি অনুযায়ী হয় সমান্তরাল হবে, নয়তো আরও উর্ধ্বগামী হবে। প্রথম ছেদবিন্দু থেকে তীব্র অ্যাসিডের টাইট্রেশনের সমাপ্তিবিন্দু এবং দ্বিতীয় ছেদবিন্দু থেকে ক্ষীণ অ্যাসিডের টাইট্রেশনের সমাপ্তিবিন্দু পাওয়া যাবে।

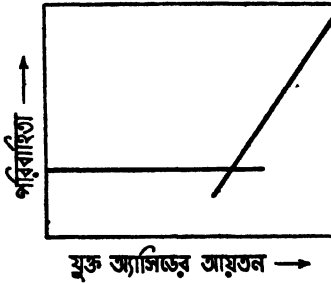
(iii) **তীব্র ও ক্ষীণ ক্ষারক**—তীব্র ক্ষারক-তীব্র অ্যাসিড টাইট্রেশনের ক্ষেত্রে লেখটি তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক লেখের অনুরূপ হবে, কেবলমাত্র প্রথমাংশের নিম্নগামিতার হার শেষাংশের উর্ধ্বগামিতার হার অপেক্ষা কম হবে, কারণ এক্ষেত্রে প্রথমাংশে OH^- আয়নের প্রতিস্থাপন ঘটে অ্যাসিডের অ্যানায়ন দ্বারা এবং শেষাংশে যুক্ত অ্যাসিড থেকে পাওয়া যায় H^+ আয়ন। H^+ আয়ন OH^- আয়ন অপেক্ষা অধিক পরিবাহী হওয়ায় এরূপ ঘটে।

অ্যাসিড যদি ক্ষীণ হয় তাহলে লেখের প্রথমাংশ ঠিক থাকে, শেষাংশ টাইট্রাণ্ট-আয়তন অক্ষের সমান্তরাল হয়। এর কারণ ক্ষীণ অ্যাসিড প্রকৃতপক্ষে অবিয়োজিত থাকায় দ্রবণের পরিবাহিতা উল্লেখযোগ্যভাবে বৃদ্ধি পায় না।

ক্ষীণ ক্ষারকের টাইট্রেশন লেখসমূহ ক্ষীণ অ্যাসিডের টাইট্রেশন লেখসমূহের অনুরূপ হবে। উভয়ক্ষেত্রে কারণ একই প্রকার।

চিত্র ৪·10. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন
(তীব্র ক্ষারক)

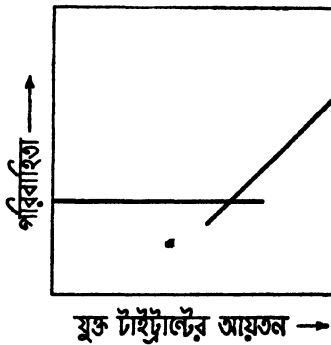
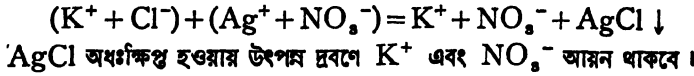
(iv) **প্রতিস্থাপন বিক্রিয়া**—ক্ষীণ অ্যাসিডের লবণকে, যেমন CH_3COONa, তীব্র অ্যাসিড দ্বারা পরিবাহিতার পরিবর্তন অনুধাবন করে টাইট্রেট করা যায়। ধরা যাক অ্যাসিডটি HCl। লবণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হওয়ায় বিক্রিয়া হবে নিম্নরূপ :

$$(CH_3COO^- + Na^+) + (H^+ + Cl^-)$$
$$= CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

প্রারম্ভিক দ্রবণে CH_3COO^- এবং Na^+ আয়ন আছে এবং বিক্রিয়ার পরে পাওয়া যায় Na^+ এবং Cl^- আয়ন। CH_3COOH প্রকৃতপক্ষে অবিয়োজিত। নীট ফল Cl^- -দ্বারা CH_3COO^--এর প্রতিস্থাপন। Cl^- আয়ন CH_3COO^- আয়ন অপেক্ষা সামান্য বেশি পরিবহণক্ষমতার অধিকারী হওয়ায় প্রথমাংশে লেখটি সামান্য ঊর্ধ্বগামী হবে। সমাপ্তিবিন্দুর

পরে H^+ এবং Cl^- যুক্ত হওয়ার ফলে পরিবাহিতা খুব বেশি বাড়বে, ফলে এই অংশে লেখটির ঊর্ধ্বগামিতা হবে অনেক বেশি।

চিত্র 8·11. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন
(সোডিয়াম অ্যাসেটেট - হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড)

(v) অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া : ধরা যাক KCl দ্রবণকে $AgNO_3$ দ্রবণ দ্বারা টাইট্রেট করা হবে। উভয় পদার্থই তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হওয়ায় বিক্রিয়া হবে নিম্নরূপ :

$$(K^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = K^+ + NO_3^- + AgCl \downarrow$$

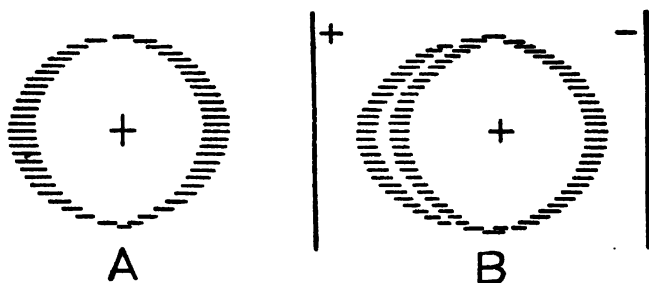
AgCl অধঃক্ষিপ্ত হওয়ায় উৎপন্ন দ্রবণে K^+ এবং NO_3^- আয়ন থাকবে।

চিত্র 8·12. পরিবাহিতামিতিক টাইট্রেশন
(অধঃক্ষেপণ)

স্পষ্টতই এক্ষেত্রে Cl^- আয়ন NO_3^- আয়ন দ্বারা প্রতিস্থাপিত হবে। দুটি আয়নের পরিবাহিতার পার্থক্য থেকে দেখা যায় যে প্রথমদিকে পরিবাহিতা

খুব সামান্য হ্রাস পেতে পারে। বাস্তবক্ষেত্রে প্রায় অপরিবর্তিত থাকবে। ফলে টাইট্রেশন লেখের প্রথমাংশ টাইট্রান্ট-আয়তন অক্ষের সমান্তরাল হবে। শেষাংশ, Ag^+ এবং NO_3^- আয়ন যোগ করার ফলে, ঊর্ধ্বগামী হবে। এইভাবে যে কোন অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়াকে শেষপর্যন্ত অনুধাবন করা যাবে।

আন্তঃ-আয়নীয় আকর্ষণ (Interionic attraction) : দ্রবণে তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থসমূহ সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। সুতরাং এক গ্রাম তুল্যাংক দ্রাবসমন্বিত কোন দ্রবণের যে কোন গাঢ়ত্বেই আয়ন-সংখ্যা একই হবে। সব আয়নই যেহেতু বিদ্যুৎ-পরিবহণে অংশগ্রহণ করে, অতএব যে কোন গাঢ়ত্বেই তুল্যাংক পরিবাহিতা, Λ, একই হওয়া উচিত। কিন্তু তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে দেখা যায় যে, দ্রবণের লঘুতা বাড়ালে Λ-মান বেড়ে যায় এবং লঘুতার একটি স্তরে Λ-এর একটি সীমাস্থ মান (Λ_0) পাওয়া যায়। ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে Λ-মানের এই বৃদ্ধির জন্য তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসম্পূর্ণ বিয়োজনকে দায়ী করা হয়, কিন্তু তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে এরূপ ধারণা করা সম্ভব নয়। অধিক গাঢ়ত্বে আয়নীয় বেগ কম হয়, এরূপ ধারণার পক্ষে যথেষ্ট যুক্তি উপস্থিত করা যায়। আয়নীয় বেগ কম হওয়ার কারণ আন্তঃ-আয়নীয় আকর্ষণ। এ-সম্পর্কে বহু নিবন্ধ প্রকাশিত হলেও মাত্রিকভাবে এই বিষয়ে বিশদ বিবরণ উপস্থাপিত করেন ডিবাই এবং হুকেল (1923)। ডিবাই ও হুকেলের মতবাদকে পরবর্তী কালে ওন্‌সাগার (1927) এবং ফাল্‌কেনহেগেন (1929) পরিবর্ধিত করেন। ডিবাই ও হুকেলের মতবাদকে নিচে অতি সংক্ষেপে বর্ণনা করা হল।

দ্রবণের মধ্যে অবস্থিত যে কোন আয়নের উপর একাধিক বল ক্রিয়া করে। এই বলগুলি নিম্নরূপ। প্রথমত প্রযুক্ত বিভববিভেদের জন্য বৈদ্যুতিক বল

চিত্র 8·13

এবং দ্বিতীয়ত আয়নের চলনের সময়ে ঘর্ষণজনিত কারণে উৎপন্ন ঘর্ষণ বল। শেষোক্ত বল আয়নের বেগকে মন্দীভূত করে। এ-ছাড়া আরও দুটি প্রভাব আয়নের উপর কার্যকরী হয়। এগুলি হল **অপ্রতিসাম্য বা শ্লথন প্রভাব** (assymetry or relaxation effect) এবং **ইলেক্ট্রোকোরেটিক প্রভাব**। মনে করা হয় যে প্রতিটি আয়ন একটি আয়নমণ্ডল (ionic atmosphere) দ্বারা পরিবৃত। এই মণ্ডলের আধান কেন্দ্রীয় আয়নের আধানের বিপরীত, কিন্তু আয়নমণ্ডলের আধানের পরিমাণ গড়ে কেন্দ্রীয় আয়নের আধানের সমান। সুতরাং একটি পরা আয়ন অপরা আয়নমণ্ডল দ্বারা এবং একটি অপরা আয়ন পরা আয়নমণ্ডল দ্বারা পরিবৃত থাকে। সাধারণ অবস্থায় এই মণ্ডল কেন্দ্রীয় আয়নের চতুষ্পার্শ্বে প্রতিসমভাবে বিতরিত থাকে। কোন বিভববিভেদ প্রয়োগ করলে কেন্দ্রীয় আয়নটি একদিকে চলা শুরু করে, কিন্তু আয়নমণ্ডল সংগে সংগে নিজেকে প্রতিসমভাবে গড়ে নিতে পারে না, কিছুটা পিছনে থেকে যায়। ফলত মণ্ডলের বেশির ভাগ থাকে কেন্দ্রীয় আয়নের পশ্চাতে। কাজেই কেন্দ্রীয় আয়নটি পশ্চাৎ দিক থেকে আয়নমণ্ডল দ্বারা সামান্য আকৃষ্ট হয় এবং এর বেগ কমে যায়। মণ্ডলটি প্রতিসম থাকলে কেন্দ্রীয় আয়নটি সব দিক থেকে সমভাবে আকৃষ্ট হত এবং সেই অবস্থায় এর দ্বারা বেগ কোনভাবেই প্রভাবিত হত না। এই হল **অপ্রতিসাম্য প্রভাব**।

আয়নমণ্ডল মতবাদে এরূপ মনে করা হয় যে কেন্দ্রীয় পরা আয়নকে বেষ্টন করে যে অপরা আয়নসমূহ উপস্থিত থাকে, তার ফলে এই অঞ্চলে দ্রাবকে আপেক্ষিকভাবে অপরা আধানের পরিমাণ বেশি হয়। প্রযুক্ত বিভব-পার্থক্যের হেতু কেন্দ্রীয় পরা আয়ন যেদিকে অগ্রসরমাণ হবে তার বিপরীত দিকে অপরা আয়নসমূহ চলমান হবে। চলমান আয়নসমূহ দ্রাবক অণুসমূহে কিছুটা বেগ সঞ্চার করে। যেহেতু অপরা আয়নের পরিমাণ বেশি সেইহেতু কেন্দ্রীয় পরা আয়নের গতিপথের বিপরীতে অপেক্ষাকৃত বেশিসংখ্যক দ্রাবক অণু চলমান হবে। এই হল **ইলেকট্রোকোরেটিক প্রভাব**। এই প্রভাবের ফলে কেন্দ্রীয় আয়নের আপেক্ষিক বেগ বৃদ্ধি পায়। ফলত আয়নকে অতিরিক্ত ঘর্ষণজনিত বাধা অতিক্রম করতে হয় এবং আয়নের প্রকৃত বেগ কিছুটা কমে যায়।

গাণিতিকভবে দেখানো যায় যে z_i যোজ্যতাবিশিষ্ট আয়নের ক্ষেত্রে V বিভবপার্থক্যে বিভিন্ন বল হবে নিম্নরূপ ঃ

প্রযুক্ত বিভবপার্থক্যের ফলে বেগসঞ্চারকারী বল $= \varepsilon z_i V$ ... (33)

দ্রাবকের ঘর্ষণজনিত বল $= K_i u_i$ ... (34)

শ্লথন বল $= \dfrac{\varepsilon^2 z_i \kappa}{6DkT} wV$ ... (35)

এবং ইলেকট্রোফোরেটিক বল $= \dfrac{\varepsilon z_i \kappa}{6\pi\eta} K_i V$ ... (36)

K_i = ঘর্ষণজনিত রোধের গুণাংক ; u_i = কেন্দ্রীয় আয়নের বেগ ; κ = আয়নমণ্ডলের বেধের অন্যোন্যক ; k = বোলট্‌স্‌ম্যান ধ্রুবক ; D = মাধ্যমের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক ; η = মাধ্যমের সান্দ্রতা ; T = পরম উষ্ণতা ; ε = ইলেকট্রনীয় আধান এবং

$$w \equiv z_+ z_- \frac{2q}{1+q^{1/2}} \quad \cdots \quad (37)$$

এবং $$q = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \cdot \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{z_+\lambda_- + z_-\lambda_+} \quad \cdots \quad (38)$$

z_+, z_- ও λ_+, λ_- যথাক্রমে দ্রাব তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের পরা ও অপরা আয়নের যোজ্যতা এবং পরা ও অপরা আয়নের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের আয়নীয় পরিবাহিতা।

বিভিন্ন বলসমূহের মধ্যে প্রথমটি বেগ সঞ্চারকারী, বাকীগুলি বাধা প্রদানকারী। সুতরাং

$$\varepsilon z_i V = K_i u_i + \frac{\varepsilon z_i \kappa}{6\pi\eta} K_i V + \frac{\varepsilon^2 z_i \kappa}{6DkT} wV \quad \cdots \quad (39)$$

যদি বিভববিভেদ 1 ভোল্ট প্রতি সে.মি. হয়, তাহলে $V = 1/300$। (39) নং সমীকরণ থেকে সেক্ষেত্রে পাওয়া যাবে

$$u_i = \frac{\varepsilon z_i}{300 K_i} - \frac{\varepsilon \kappa}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta} + \frac{\varepsilon^2 z_i}{6DkT}\cdot\frac{w}{K_i}\right) \quad \cdots \quad (40)$$

অসীম লঘুতায় আয়নমণ্ডলের বেধ হয় অনন্ত, সুতরাং $\kappa = 0$। এই অবস্থায়

$$u_i^\circ = \frac{\varepsilon z_i}{300 K_i} \quad \cdots \quad (41)$$

আবার $u_i^\circ = \lambda_i^\circ / F$ হওয়ায়

$$\frac{\varepsilon z_i}{300 K_i} = \frac{\lambda_i^\circ}{F} \quad \cdots \quad (42)$$

তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য সম্পূর্ণ বিয়োজিত হওয়ায়, $u_i = \lambda_i/F$ হবে। উপরোক্ত তথ্যাবলী সংযুক্ত করে পাওয়া যাবে

$$\frac{\lambda_i}{F} = \frac{\lambda_i^\circ}{F} - \frac{\varepsilon\kappa}{300}\left(\frac{z_i}{6\pi\eta} + \frac{\varepsilon}{6DkT}\cdot\frac{\varepsilon z}{K_i}\cdot w\right) \quad \cdots \quad (43)$$

ডিবাই ও হুকেল দেখান যে

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{DT}{c_i z_i^2}\cdot\frac{1000k}{4\pi\varepsilon^2 N}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \cdots \quad (44)$$

c_i হল i-প্রকার আয়নের গ্রাম আয়ন প্রতি লিটারে প্রকাশিত গাঢ়ত্ব এবং N হল অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা।

(42), (43) ও (44) নং সমীকরণসমূহের সাহায্যে এবং ε, k এবং N-এর প্রমাণ মান ব্যবহার করে পাওয়া যায়

$$\lambda_i = \lambda_i^\circ - \left[\frac{29{\cdot}15 z_i}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{\cdot}90\times10^{-5}}{(DT)^{3/2}}\lambda_i^\circ w\right]\sqrt{c_+ z_+^2 + c_- z_-^2} \quad (45)$$

c_+ এবং c_- যথাক্রমে পরা ও অপরা আয়নের গাঢ়ত্ব গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার এককে। গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার এককে এই গাঢ়ত্ব যদি c হয় তাহলে পাওয়া যাবে,

$$\lambda_i = \lambda_i^\circ - \left[\frac{29{\cdot}15\, z_i}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{\cdot}90\times10^{-5}}{(DT)^{3/2}}\lambda_i^\circ w\right]\sqrt{c(z_+ + z_-)} \quad \cdots \quad (46)$$

তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা তার থেকে প্রাপ্ত আয়নসমূহের আয়নীয় পরিবাহিতার সমষ্টিমাত্র হওয়ায় (46) নং সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যাবে,

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{29{\cdot}15\,(z_+ + z_-)}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{9{\cdot}90\times10^{-5}}{(DT)^{3/2}}\cdot\Lambda_0 w\right]\sqrt{c(z_+ + z_-)} \quad \cdots \quad (47)$$

এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে এই সমীকরণ দাঁড়াবে নিচের মত :

$$\wedge = \wedge_0 - \left[\frac{82.4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} + \frac{8.20\times10^5}{(DT)^{3/2}}\wedge_0\right]\sqrt{c}$$

$$= \wedge_0 - [A + B\wedge_0]\sqrt{c} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (48)$$

জলের ক্ষেত্রে $25°C$ উষ্ণতায়

$$A = \frac{82.4}{(DT)^{\frac{1}{2}}\eta} = 60.20 \quad \text{এবং} \quad B = \frac{8.20\times10^5}{(DT)^{3/2}} = 0.229 \text{ ।}$$

এক্ষেত্রে জলের $D = 78.5$ এবং $\eta = 8.95\times10^{-3}$ পয়েজ ধরা হয়েছে।

(48) নং সমীকরণকে **ডিবাই-হুকেল-ওনসাগার সমীকরণ** (Debye-Hückel-Onsager equation) বলা হয়। এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে $\wedge$-$\sqrt{c}$ লেখচিত্র অঙ্কন করে দেখা যায় যে দ্রবণ যত লঘু হয় এই সমীকরণ তত ভালোভাবে প্রযোজ্য হয়। $0.002N$ অপেক্ষা কম গাঢ়ত্বে এই সমীকরণ ব্যবহার করা চলে।

ডিবাই-হুকেল সীমান্ত সমীকরণ (The Debye-Hückel limiting equation) : তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের ক্ষেত্রে আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির কারণ বিশ্লেষণ করতে গিয়ে ডিবাই ও হুকেল তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের বিয়োজন থেকে জাত আয়নের সক্রিয়তা গুণাংক প্রকাশক একটি সমীকরণ উপপাদন করেন। এই সমীকরণ **ডিবাই-হুকেল সীমান্ত সূত্র** (Debye-Hückel limiting law) বা **ডিবাই-হুকেল সীমান্ত সমীকরণ** (Debye-Hückel limiting equation) নামে খ্যাত। সমীকরণটি নিম্নরূপ :

$$\log f_i = -A\, z_i^2 \sqrt{\mu} \text{ ।}$$

f_i ও z_i হল যথাক্রমে দ্রবণে i-প্রকার আয়নের সক্রিয়তা গুণাংক এবং যোজ্যতা। μ-কে বলা হয় আয়নীয় শক্তি। আয়নের যোজ্যতা z এবং মোলার গাঢ়ত্ব c হলে, $\mu = \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2$। স্থির উষ্ণতায় A ধ্রুবক। দ্রবণের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক D এবং উষ্ণতা T হলে, A-এর মান হবে $-1.823\times10^6/(DT)^{3/2}$।

পরীক্ষামূলকভাবে যে সক্রিয়তা গুণাংক মাপা যায় তা হল গড় সক্রিয়তা

গুণাংক $f_\pm$। $M\nu_+^+ A\nu_-^-$ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে $f_\pm$-এর সংজ্ঞা হবে,

$$\log f_\pm = \frac{\nu_+ \log f_+ + \nu_- \log f_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

$$\log f_+ = -Az_+^2 \sqrt{\mu}, \quad \log f_- = -Az_-^2 \sqrt{\mu}$$

এবং $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$। সুতরাং

$$\log f_\pm = -Az_+ z_- \sqrt{\mu}$$

গড় সক্রিয়তা গুণাংক নির্ণয়ের জন্য এই সমীকরণটি ব্যবহৃত হয়। $25^\circ C$ উষ্ণতায় জলের A-মান 0·509।

বহনাংক (Transport or transference number)**:** তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের নির্দিষ্ট আয়তনে একটি নির্দিষ্টপ্রকার আয়ন দ্বারা বাহিত বিদ্যুতের পরিমাণ (q) দ্রবণে ঐ আয়নের গাঢ়ত্ব, c, (গ্রাম আয়ন প্রতি লিটারে প্রকাশিত), আয়নবাহিত আধানসংখ্যা এবং ঐ আয়নের সচলতা, u, এর সমানুপাতিক হবে। সুতরাং i-প্রকার আয়নের ক্ষেত্রে,

$$q_i = kc_i z_i u_i \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (49)$$

k হল সমানুপাতিক ধ্রুবক। এর মান দ্রবণে উপস্থিত সকল আয়নের ক্ষেত্রে একই হয়। প্রবাহের সময় k-এর মধ্যে আছে।

বিভিন্নপ্রকার আয়ন দ্বারা বাহিত মোট বিদ্যুতের পরিমাণ (Q) হবে নিম্নরূপ :

$$Q = kc_1 z_1 u_1 + kc_2 z_2 u_2 + kc_3 z_3 u_3 + \cdots$$
$$= k \sum_i c_i z_i u_i \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (50)$$

এখন i-প্রকার আয়ন দ্বারা বাহিত মোট বিদ্যুতের অংশ (t_i) হবে,

$$t_i = \frac{q_i}{Q} = \frac{c_i z_i u_i}{\sum_i c_i z_i u_i} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (51)$$

এই ভগ্নাংশ t_i-কে বলা হয় i-প্রকার আয়নের বহনাংক। সুতরাং কোন নির্দিষ্টপ্রকার আয়নের বহনাংক বলতে বোঝা যায় যে নির্দিষ্ট দ্রবণে ঐপ্রকার আয়ন মোট বিদ্যুতের কত অংশ বহন করে। দ্রবণে উপস্থিত সবগুলি

আয়নের বহনাংকের সমষ্টি অবশ্যই এক হবে। যে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রবণে কেবলমাত্র দুটি আয়ন উৎপন্ন করে, তার ক্ষেত্রে, পরা ও অপরা আয়নকে যথাক্রমে $_{(+)}$ ও $_{(-)}$ অন্তপ্রত্যয় দ্বারা চিহ্নিত করে পাওয়া যায়,

$$t_+ = \frac{c_+z_+u_+}{c_+z_+u_+ + c_-z_-u_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad \cdots \quad (52)$$

এবং $$t_- = \frac{c_-z_-u_-}{c_+z_+u_+ + c_-z_-u_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad \cdots \quad (53)$$

কারণ সবসময়েই কোন দ্রবণে $c_+z_+ = c_-z_-$, কেননা দ্রবণটি তড়িৎ-প্রশম। দেখা যাচ্ছে যে

$$t_+ + t_- = 1 \quad \cdots \quad \cdots \quad (54)$$

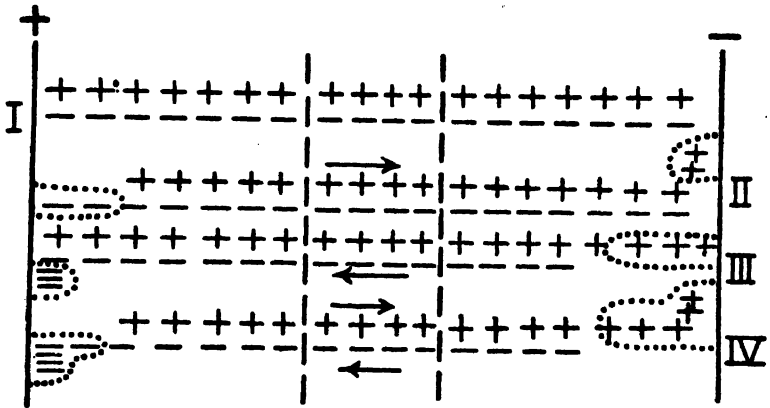
নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে আয়নের বেগ ঐ গাঢ়ত্বে তার আয়নীয় পরিবাহিতার সমানুপাতিক হওয়ায়

$$\frac{\lambda_+}{{}_{+} + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda} \text{ এবং } t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \quad \cdots \quad (55)$$

হবে। λ এবং Λ যথাক্রমে আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা এবং তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের তুল্যাংক পরিবাহিতা। গাঢ়ত্বের সংগে λ এবং Λ-এর মানের পরিবর্তন ঘটে। সেই কারণে গাঢ়ত্বের সংগে t_+ ও t_--এরও মানের পরিবর্তন ঘটে। অবশ্য অসীম লঘুতায় বহনাংকের একটি সীমাস্থ মান (t°_+ এবং t°_-) পাওয়া যায়।

বহনাংক নির্ণয়ের তিনটি পদ্ধতি প্রচলিত আছে—হিটর্ফের পদ্ধতি, চলমান সীমাতল পদ্ধতি (moving boundary method) এবং তড়িচ্চালক বল পদ্ধতি। তৃতীয় পদ্ধতিটি পরে তড়িচ্চালক বল প্রসংগে বর্ণিত হবে।

হিটর্ফের পদ্ধতি: প্রযুক্ত বিভবপার্থক্যে আয়নগুলির স্থানান্তরণ সম্পর্কে হিটর্ফ নিচের মত ব্যাখ্যা উপস্থাপন করেন। দ্রবণে উপস্থিত পরা ও অপরা আয়নসমূহের অবস্থান যথাক্রমে + ও − চিহ্ন দ্বারা বোঝানো হল। ধরা যাক তড়িৎ-বিশ্লেষণ কক্ষটি তিন ভাগে বিভক্ত—অ্যানোড কক্ষ, মধ্য কক্ষ এবং ক্যাথোড কক্ষ। আরম্ভে আয়নসমূহের অবস্থান I নম্বরের ন্যায়। ধরা যাক বিভবপার্থক্য প্রয়োগ করলে কেবলমাত্র পরা আয়নসমূহ বেগপ্রাপ্ত হয় এবং এর ফলে দুটি পরা আয়ন বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে সরে যায়, অপরা

আয়নসমূহ স্থির থাকায় তাদের অবস্থার কোন পরিবর্তন ঘটে না। এই অবস্থায় ক্যাথোডে দুটি পরা আয়ন এবং অ্যানোডে দুটি অপরা আয়ন নিঃসঙ্গ হয়ে পড়ে এবং ফলস্বরূপ তারা মুক্ত হয়। এই অবস্থা II-এ দেখানো হয়েছে।

চিত্র 8·14. আয়নের স্থানান্তরণ (হিটর্ফের ব্যাখ্যা)

আবার যদি কেবলমাত্র অপরা আয়ন গতিশীল হয় এবং তার ফলে তিনটি (ধরা যাক) অপরা আয়ন ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে সরে যায় তাহলে অ্যানোডে ও ক্যাথোডে যথাক্রমে তিনটি অপরা ও তিনটি পরা আয়ন মুক্ত হবে। এই অবস্থা III-এ দেখানো হয়েছে।

যদি একই সংগে পরা ও অপরা উভয় আয়নই গতিশীল হয় এবং পূর্বের ন্যায় পরা আয়ন দুটি বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে এবং অপরা আয়ন তিনটি ডান-দিক থেকে বাঁ-দিকে অপসৃত হয়, তাহলে প্রতি ইলেকট্রোডে মুক্ত আয়নের সংখ্যা হবে পাঁচ। এটি IV নম্বর অবস্থা।

দেখা যাচ্ছে যে যখন ক্যাটায়ন গতিশীল হয় তখন আয়নগাঢ়ত্ব কমে যায় অ্যানোডকক্ষে এবং আয়নগাঢ়ত্বের এই হ্রাস আয়নের বেগের সমানুপাতিক হয়। সুতরাং অ্যানোডকক্ষে গাঢ়ত্বহ্রাস $\propto u_+$।

যখন অ্যানায়ন গতিশীল হয় তখন আয়নগাঢ়ত্ব হ্রাস পায় ক্যাথোডকক্ষে এবং এই হ্রাস অ্যানায়নের বেগের সমানুপাতিক হয়। সুতরাং ক্যাথোডকক্ষে গাঢ়ত্বহ্রাস $\propto u_-$।

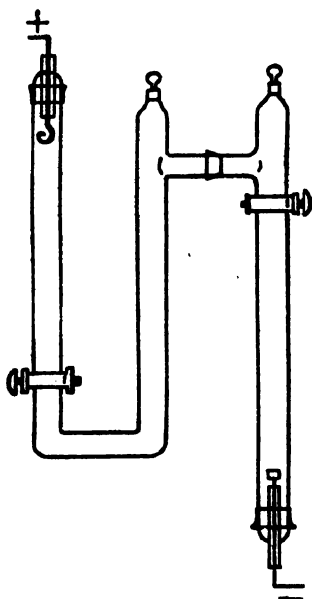
উভয় কক্ষের সম্মিলিত গাঢ়ত্বহ্রাস $\propto u_+ + u_-$ ।

অতএব,

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\text{অ্যানোডকক্ষে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্বহ্রাস}}{\text{অ্যানোড ও ক্যাথোডকক্ষে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের সম্মিলিত গাঢ়ত্বহ্রাস}}$$

এবং $$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\text{ক্যাথোডকক্ষে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্বহ্রাস}}{\text{অ্যানোড ও ক্যাথোডকক্ষে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্বের সম্মিলিত হ্রাস}}$$

লক্ষণীয় যে মধ্যকক্ষে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্বের কোন পরিবর্তন হয় না।

হিটর্ফ-পদ্ধতিতে বহনাংক নির্ণয়ের জন্য বিভিন্ন ব্যক্তি বিভিন্নপ্রকার যন্ত্র ব্যবহার করেন। প্রথমদিকে ব্যবহৃত এরূপ একটি যন্ত্র, যা এখনও বহুল ব্যবহৃত, (8·15) নং চিত্রে দেখানো হল। যন্ত্রটি একটি H-আকৃতির নল অথবা একটি U ও একটি H আকৃতির নলের সমন্বয়। এই যন্ত্রের খাড়া নলের ব্যাস 1·5 থেকে 2 সে.মি. এবং দৈর্ঘ্য মোটামুটি 20 সে.মি. হয়। খাড়া নলদ্বয়ের মধ্যে তড়িৎ-দ্বারদ্বয় অবস্থিত থাকে। পরীক্ষাধীন তড়িৎ-বিশ্লেষ্য যদি কপার বা সিলভার জাতীয় ধাতুর লবণ হয় তাহলে ঐ ধাতুকেই তড়িৎ-দ্বার হিসেবে ব্যবহার করা চলে। এইসব ধাতু মাত্রিকভাবে তড়িৎ-অবক্ষিপ্ত হয়। যেসব তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে গ্যাস উত্থিত হয়, তাদের ক্ষেত্রে বিশেষ ধরনের তড়িৎ-দ্বার ব্যবহার করতে হয়। ক্ষারীয় ধাতুর হ্যালাইডসমূহের ক্ষেত্রে সূক্ষ্ম সিলভার-চূর্ণ দ্বারা অ্যানোড এবং সিলভার হ্যালাইড-প্রলেপিত সিলভার দ্বারা ক্যাথোড তৈরী করা হয়।

চিত্র 8·15. বহনাংক নির্ণয়ের জন্ত হিটর্ফের যন্ত্র

তাড়িৎ প্রবাহিত হবার ফলে অ্যানোড ও ক্যাথোড কক্ষে তাড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন ঘটে। অর্থাৎ দ্রবণের ঘনত্বের এবং ফলত আয়তনের পরিবর্তন ঘটে। এইজন্য বহনাংক নির্ণয়ের এই পরীক্ষায় ওজন-গাঢ়ত্ব ব্যবহার করা হয়। বর্তনীর মধ্যে সিরিজে একটি সিলভার ভোল্টামিটার যুক্ত করা হয়। তাড়িৎ-প্রবাহের মাত্রা 0·01 থেকে 0·02 অ্যাম্পিয়ারের মধ্যে রাখা হয়। প্রবাহের সময় সাধারণত 2 থেকে 3 ঘণ্টা হয়। পরীক্ষা-শেষে অ্যানোড ও ক্যাথোড নল থেকে বেশ খানিকটা করে দ্রবণ বের করে নিয়ে গাঢ়ত্বের পরিবর্তন নির্ণয় করা হয়। এরপর আরও খানিকটা দ্রবণ বের করে নেওয়া হয়, যার গাঢ়ত্বের কোন পরিবর্তন ঘটে না এবং পরিমাপ দ্বারা তা যাচাই করে নেওয়া হয়। এই দ্রবণ মধ্য কক্ষের। ভোল্টামিটারে অবক্ষিপ্ত সিলভারের পরিমাণ নির্ণয় করা হয়।

হিসাব : ধরা যাক দ্রবণটিতে তাড়িৎ-বিশ্লেষ্য হিসাবে ব্যবহার করা হয়েছে $AgNO_3$। অ্যানোড ও ক্যাথোড সিলভারের তৈরী। ভোল্টামিটারে অবক্ষিপ্ত সিলভারের পরিমাণ c গ্রাম তুল্যাংক হলে, অ্যানোড ও ক্যাথোড কক্ষের সম্মিলিত গাঢ়ত্বহ্রাস c হবে। আবার অ্যানোডকক্ষে অ্যানোড ধাতুর দ্রবীভবনের ফলে c গ্রাম তুল্যাংক Ag^+ আয়ন তৈরী হবে। ধরা যাক পরীক্ষা-শেষে অ্যানোডকক্ষের x গ্রাম দ্রবণে y গ্রাম তাড়িৎ-বিশ্লেষ্য আছে। তাহলে জলের পরিমাণ $x-y$ গ্রাম। প্রারম্ভে $x-y$ গ্রাম জলে z গ্রাম তাড়িৎ-বিশ্লেষ্য আছে বলে অনুমান করা যাক। তাহলে তাড়িৎ-বিশ্লেষ্যের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে $y-z$ গ্রাম $=(y-z)/e$ গ্রাম তুল্যাংক, e হল তাড়িৎ-বিশ্লেষ্যের তুল্যাংকভার। এর মধ্যে c গ্রাম তুল্যাংক Ag^+ আয়ন পাওয়া গেছে অ্যানোড-ধাতু থেকে। ফলে প্রকৃতপক্ষে এই কক্ষে গাঢ়ত্বহ্রাস হবে

$$c-(y-z)/e=(ec+z-y)/e\text{ ।}$$

t_+ অ্যানোডকক্ষে গাঢ়ত্বহ্রাস ও উভয় কক্ষের সম্মিলিত গাঢ়ত্বহ্রাসের অনুপাত হওয়ায়

$$t_+=\frac{ec+z-y}{ec}\text{ ।}$$

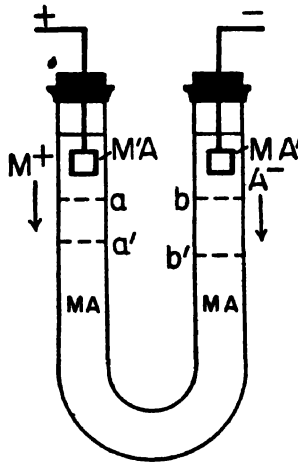
আয়নীয় বেগের পরীক্ষামূলক নির্ণয় (Experimental determination of ionic velocity) : আয়নীয় বেগ প্রত্যক্ষভাবে নির্ণয়ের প্রথম চেষ্টা করেন লজ (Lodge, 1886)। এই পরিমাপের জন্য তিনি

আয়নসমূহের কয়েকটি বৈশিষ্ট্যকে কাজে লাগান, যেমন সূচক দ্বারা রঙীন সীমা তৈরি করা, সীমার কাছাকাছি অধঃক্ষেপ সৃষ্টি করা, প্রভৃতি। প্রযুক্ত তড়িৎ-ক্ষেত্রের প্রভাবে এই সীমার স্থানচ্যুতি ঘটে এবং তিনি সেটা লক্ষ্য করেন। তাঁর যন্ত্রটিতে দুটি পাত্র ছিল—অ্যানোড ও ক্যাথোড পাত্র। এই পাত্র-দুটির মধ্যে সংযোগরক্ষাকারী হিসাবে পরিবাহী জিলেটিন জেল (যার মধ্যে সূচক পদার্থ যোগ করা থাকে) সমন্বিত প্রায় 40 সে.মি. দীর্ঘ একটি কাচের নল লাগানো হয়। ইলেকট্রোডদ্বয় প্লাটিনামের তৈরী। Ba^{2+} আয়নের বেগ নির্ণয়ের জন্য ক্যাথোড ও অ্যানোড পাত্রের মধ্যে $BaCl_2$ দ্রবণ নেওয়া হয়। জেলের মধ্যে পরিবাহী হিসেবে অ্যাসেটিক অ্যাসিড এবং সূচক হিসেবে Ag_2SO_4 যোগ করা হয়। তড়িৎ-চালনার ফলে Ba^{2+} এবং Cl^- আয়নদ্বয় পরস্পর বিপরীত দিক থেকে জেলের মধ্যে প্রবেশ করে এবং নলের দুইপ্রান্তে দৃশ্যমান $BaSO_4$ ও AgCl-এর অধঃক্ষেপ তৈরী হতে থাকে। অধঃক্ষেপসমূহের অগ্রসর হবার হারই হল যথাক্রমে প্রযুক্ত বিভবপার্থক্যে আয়নসমূহের বেগ।

যে কয়েকটি কারণে লজের নির্ণীত আয়নীয় বেগসমূহের মান ঠিক হয়নি, হোয়েদাম (Whetham, 1893) সেই কারণগুলি নিরসন করার চেষ্টা করেন। কারণ ছিল প্রধানত দুটি—অসম বিভববিভেদ এবং সীমাতল তীক্ষ্ণ না হওয়া। তীক্ষ্ণ সীমাতল সৃষ্টি করা যায় রঙীন ও বর্ণহীন আয়নের মধ্যে অথবা দুটি ভিন্ন রঙের আয়নের মধ্যে। এমনকি দুটি ভিন্ন বেগবিশিষ্ট আয়নের সংযোগস্থলও তীক্ষ্ণ করা সম্ভব। এই অবস্থায় জেল ব্যবহার করার প্রয়োজন হয় না। হোয়েদামের প্রবর্তিত নীতি অনুসরণ করে বর্তমানে প্রচলিত বহনাংক নির্ণয়ের চলমান সীমাতল পদ্ধতির উদ্ভব হয়েছে।

চলমান সীমাতল পদ্ধতি (Moving boundary method) : এই পদ্ধতিতে সঠিকভাবে বহনাংক নির্ণয় করা সম্ভব হওয়ায়, ইদানীং এই পদ্ধতির বহুল ব্যবহার লক্ষ্য করা যায়।

ধরা যাক, MA (যেমন KCl) তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের আয়নদ্বয়ের বহনাংক নির্ণয় করতে হবে। তাহলে M′A এবং MA′ (যেমন LiCl এবং CH_3CO_2K) সংকেতবিশিষ্ট আরও দুটি তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের প্রয়োজন হবে। এই দুটি তড়িৎ-বিশ্লেষ্যকে বলা হয় সূচক। সূচক তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের একটি আয়ন এবং পরীক্ষাধীন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের একটি আয়ন একই হবে। সূচক আয়নদ্বয় হল M'^+ এবং A'^-। সীমাতলকে পরীক্ষা-চলাকালীন সময়ে স্পষ্ট রাখতে হলে M'^+ আয়নের বেগ অবশ্যই M^+ আয়নের বেগ অপেক্ষা

কম হতে হবে, না হলে পিছন থেকে M'^+ আয়ন M^+ আয়নকে অতিক্রম করার চেষ্টা করবে এবং সীমাতল অস্পষ্ট হয়ে পড়বে। একই কারণে A'^- আয়নের বেগ A^- আয়নের বেগ অপেক্ষা কম হবে। এ-ছাড়া যন্ত্রটি যে নল দ্বারা তৈরী তার ব্যাস সর্বত্র একরূপ হতে হবে; কম ঘনত্ববিশিষ্ট দ্রবণকে বেশি ঘনত্ববিশিষ্ট দ্রবণের উপরে রাখতে হবে এবং দুটি দ্রবণকে সমপরিবাহী হতে হবে। (8·16) নং চিত্রে প্রদর্শিত যন্ত্রের মধ্যে পরীক্ষাধীন দ্রবণ রাখা হয় মধ্যস্থলে এবং তার দুইপ্রান্তে দুটি সূচক দ্রবণ রাখা হয়। সূচক দ্রবণ ও পরীক্ষাধীন দ্রবণের সংযোগস্থলে সীমাতল তৈরী হয়। অ্যানোডের সন্নিহিত অঞ্চলে $M'A$ এবং ক্যাথোডের সন্নিহিত অঞ্চলে MA'-এর দ্রবণ

চিত্র 8·16. বহনাংক নির্ণয়ের চলমান সীমাতল পদ্ধতি

রাখা হয়। ধরা যাক, শুরুতে সীমাতলের অবস্থান নির্দেশ করে a এবং b। তড়িৎ-চালনা করার ফলে M^+ আয়ন ক্যাথোডের দিকে ধাবিত হবে। ফলে M'^+-M^+ সীমাতলও ক্যাথোডের দিকে অগ্রসর হবে। Q কুলম্ব বিদ্যুৎ প্রবাহিত হবার ফলে সীমাতলের নতুন অবস্থান মনে করা যাক a'। একই ভাবে অ্যানোডের দিকে অগ্রসরমাণ A'^--A^- সীমাতলের নতুন অবস্থান ধরা যাক b'। aa' এবং bb' যথাক্রমে M^+ ও A^- আয়নের বেগদ্বয়ের সমানুপাতিক। সুতরাং

$$t_{+}=\frac{u_{+}}{u_{+}+u_{-}}=\frac{aa'}{aa'+bb'}$$

এবং $$t_{-}=\frac{u_{-}}{u_{+}+u_{-}}=\frac{bb'}{aa'+bb'}$$ ।

প্রকৃতপক্ষে একটি সীমাতলের স্থানচ্যুতির পরিমাপ করা হয়। সুতরাং একটিমাত্র সূচক পদার্থই যথেষ্ট বিবেচিত হয়। হিসাব করা হয় নিচের মত।

যদি M^{+} আয়ন দ্বারা গঠিত সীমাতলের সন্নিহিত অঞ্চলে গাঢ়ত্ব হয় c গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার, তাহলে এক ফ্যারাডে তড়িৎ প্রবাহিত হলে অ্যানোড থেকে ক্যাথোডের দিকে t_{+}/c লিটার দ্রবণ সরে যাবে, কারণ এক ফ্যারাডে তড়িৎ প্রবাহিত হলে t_{+} গ্রাম তুল্যাংক ক্যাটায়ন দ্রবণের কোন একটি নির্দিষ্ট স্থান অতিক্রম করে। প্রারম্ভিক ও শেষ সীমাতলের মধ্যেকার আয়তন যদি ϕ হয়, তবে পাওয়া যাবে,

$$\phi=\frac{Qt_{+}}{Fc} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (56)$$

যদি সীমাতলের সরণ l সে.মি. এবং নলের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল a বর্গ সে.মি. হয়, তাহলে

$$t_{+}=\frac{laFc}{Q} \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (57)$$

এক্ষেত্রে অবশ্য প্রবাহিত তড়িৎ Q-এর পরিমাপ প্রয়োজন। Q সহজেই মাপা যায়।

গাঢ়ত্বের উপর বহনাংকের নির্ভরশীলতা : পরীক্ষায় দেখা যায় যে দ্রবণের গাঢ়ত্ব পরিবর্তিত হলে দ্রবণস্থিত আয়নসমূহের বহনাংকের পরিবর্তন ঘটে। গাঢ়ত্বের সংগে বহনাংকের এই পরিবর্তনকে লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায় :

$$t=\frac{t_{0}+1}{1+B\sqrt{c}}-1 \qquad \cdots \qquad \cdots \qquad (58)$$

বা $$\frac{t_{0}+1}{t+1}=1+B\sqrt{c} \qquad \cdots \qquad (59)$$

এখানে t এবং t_{0} যথাক্রমে কোন আয়নের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে এবং অসীম লঘুতায় বহনাংক, B নির্দিষ্ট তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে ধ্রুবক এবং c গাঢ়ত্ব। (59) নং

সমীকরণ অনুসারে $1/(t+1)$- $\sqrt{c}$ লেখ সরলরৈখিক হবে। বহুক্ষেত্রে মোটামুটি গাঢ়ত্ব পর্যন্ত এই সমীকরণ প্রযোজ্য হয়, অবশ্য সবক্ষেত্রে হয় না।

আয়নের জলযোজন (Hydration of ions)ঃ পরীক্ষালব্ধ বিভিন্ন প্রমাণ দৃষ্টে জানা যায় যে জলীয় দ্রবণে আয়নসমূহ সোদক আয়ন (hydrated ions) হিসাবে থাকে, অর্থাৎ একটি আয়নের সংগে এক বা একাধিক জলীয় অণু সংযুক্ত থাকে। প্রযুক্ত তড়িৎ-ক্ষেত্রের প্রভাবে যখন এই আয়নগুলি চলমান হয়, তখন সংযুক্ত জলীয় অণুসমূহও সংগে সংগে চলমান হয়। আয়নের আয়তন ও ভর স্বাভাবিকভাবেই জলযুক্ত আয়নের আয়তন ও ভর অপেক্ষা কম হয়। সুতরাং চলমান অবস্থায় জলযুক্ত আয়নের বেগ অপেক্ষাকৃত কম হবে। ফলতঃ এই অবস্থায় বহনাংকের যে মান পাওয়া যাবে তা প্রকৃত বহনাংক-মানের সমান হবে না। একে আপাত বহনাংক বলা যেতে পারে।

কোন তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা এবং বিয়োজনের ফলে জাত আয়নসমূহের বহনাংকের মানের সাহায্যে ঐ আয়নসমূহের আয়নীয় পরিবাহিতা নির্ণয় করা যায় ($\lambda^\circ_+ = t_+ \wedge_0$ এবং $\lambda^\circ_- = t_- \wedge_0$)। এইভাবে ক্ষারীয় ধাতুর ক্লোরাইডসমূহ নিয়ে পরীক্ষা করে যে ফল পাওয়া যায় তাতে দেখা যায় যে Li^+ থেকে Cs^+ এই ক্রমে λ°_+ ক্রমাগত বৃদ্ধি পায়। λ°_+ নির্ভর করে আয়নের আধান এবং বেগের উপর। এক্ষেত্রে সব আয়নের একই আধান হওয়ায় বেগ বিভিন্ন হবে। বেগ Li^+-এর হবে সবচেয়ে কম এবং Cs^+-এর হবে সবচেয়ে বেশি। পরমাণুর গঠন ও অন্যান্য জ্ঞাত তথ্য থেকে দেখা যায় যে Li^+ আয়নের ব্যাসার্ধ সমচেয়ে কম। পরন্তু Li^+ আয়ন এই আয়নসমূহের মধ্যে সবচেয়ে হালকা হওয়ায়, আশা করা যায় যে Li^+ আয়নের বেগ হবে সবচেয়ে বেশি। প্রত্যাশিত ফল এবং বাস্তব ফলের মধ্যে যে বৈষম্য তা সফলভাবে ব্যাখ্যা করা যায় Li^+ আয়নকে অতিরিক্ত পরিমাণ জলযুক্ত মনে করে। অর্থাৎ Li^+ থেকে Cs^+ পর্যন্ত আয়নসমূহে জলযোজনের মাত্রা Li^+ সর্বাপেক্ষা বেশি এবং Cs^+ সর্বাপেক্ষা কম। ফলে আপাতভাবে Li^+ আয়ন সবচেয়ে বড় ও ভারী বলে প্রতিভাত হয়।

জলযোজনের ফলে আয়ন ও জলের মধ্যে যে বন্ধন সৃষ্ট হয় তা সম্পূর্ণভাবে ভৌত বা রাসায়নিক প্রকৃতির হতে পারে। H^+ ও অপর কিছু আয়নের ক্ষেত্রে রাসায়নিক বন্ধন ঘটে। এই বন্ধন হল কো-অর্ডিনেট বন্ধন।

ধরা যাক, একটি দ্রবণে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আপাত এবং প্রকৃত বহনাংক

যথাক্রমে t_+ ও t_- এবং T_+ ও T_- ; প্রত্যেকটি ক্যাটায়ন এবং প্রত্যেকটি অ্যানায়নে সংযুক্ত জলের আণবিক পরিমাণ যথাক্রমে w_+ এবং w_- । এখন এক ফ্যারাডে বিদ্যুৎ-প্রবাহের ফলে ক্যাটায়নসমূহ w_+T_+ অণু জল একদিকে এবং অ্যানায়নসমূহ w_-T_- অণু জল বিপরীত দিকে বহন করবে। সুতরাং ক্যাথোডকক্ষে স্থানান্তরিত জলের নীট পরিমাণ হবে

$$w_+T_+ - w_-T_- = x \text{ (ধরা যাক)।}$$

যদি মূল দ্রবণে N_w গ্রাম অণু জলের মধ্যে N_s গ্রাম তুল্যাংক দ্রাব দ্রবীভূত হয়ে থাকে তাহলে x গ্রাম অণু জলের মধ্যে থাকবে $N_s x/N_w$ গ্রাম তুল্যাংক দ্রাব। ফলে অ্যানোডকক্ষে দ্রাবের পরিমাণ $N_s x/N_w$ গ্রাম তুল্যাংক বেড়ে যাবে। সুতরাং আপাত বহনাংক t_+ প্রকৃত বহনাংক T_+ অপেক্ষা কম হবে, কারণ এক ফ্যারাডের জন্য অ্যানোডকক্ষের গাঢ়ত্বহ্রাসই হল এই বহনাংক। সুতরাং

$$T_+ = t_+ + \frac{N_s x}{N_w} \text{।}$$

একই ভাবে দেখানো যায় যে

$$T_- = t_- - \frac{N_s x}{N_w} \text{।}$$

ওয়াশবার্ন (Washburn, 1909) প্রথম সফলভাবে x-এর মান নিরূপণ করতে সমর্থ হন। তিনি তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের দ্রবণে জ্ঞাত পরিমাণ র‍্যাফিনোজ (একপ্রকার শর্করা) যোগ করেন। এই পদার্থ তড়িতের অপরিবাহী হওয়ায়, পরীক্ষার ফলে এর কোন স্থানান্তরণ ঘটে না। কিন্তু জলের স্থানান্তরণের জন্য অ্যানোডকক্ষে এর গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পায়। এই গাঢ়ত্ববৃদ্ধি ঐ শর্করা দ্রবণের দৃক্-ঘূর্ণন পরিমাপের দ্বারা তিনি নির্ণয় করেন। ইদানীং র‍্যাফিনোজের পরিবর্তে ইউরিয়া ব্যবহার করা হয় এবং রাসায়নিক বিশ্লেষণ দ্বারা ইউরিয়ার গাঢ়ত্ববৃদ্ধি অনুধাবন করা হয়।

প্রতিটি Cl^- আয়নের সংগে যুক্ত জলের পরিমাণ 4 অণু ধরে নিয়ে বিভিন্ন ক্ষারীয় ধাতুর ক্যাটায়নের সংগে সংযুক্ত জলীয় অণুর যে পরিমাণ পাওয়া যায়, তা হল

Li^+ 6 ; Na^+ 4 ; K^+ 2 ; Rb^+ 1 এবং Cs^+ 1।

অস্বাভাবিক বহনাংক (Abnormal transport number) **:** কতকগুলি ক্ষেত্রে, বিশেষত ক্যাডমিয়াম আয়োডাইডের দ্রবণে, দেখা যায় যে দ্রবণগাঢ়ত্ব পরিবর্তনের ফলে বহনাংক দারুণভাবে বদলে যায় এবং এর মান শূন্য এবং কোন কোন ক্ষেত্রে ঋণাত্মক পর্যন্ত হয়ে পড়ে। যেমন ক্যাডমিয়াম অ্যায়োডাইডের দ্রবণগাঢ়ত্ব যদি $0{\cdot}5N$-এর বেশি হয়, তাহলে দেখা যায় যে ক্যাডমিয়াম আয়নের বহনাংক ঋণাত্মক হয়। এর অর্থ ক্যাডমিয়াম আয়নের ধাবনের দিক পরিবর্তিত হয়, অর্থাৎ ক্যাডমিয়াম আয়ন এই অবস্থায় ক্যাথোডের পরিবর্তে অ্যানোডের দিকে ধাবিত হয়। অন্যভাবে বললে বলা যায় যে ক্যাডমিয়াম অপরা আয়নের অংশে পরিণত হয়। এই ঘটনার ব্যাখ্যা করা যায় এইভাবে—লঘু দ্রবণে ক্যাডমিয়াম আয়োডাইডের বিয়োজন হয় স্বাভাবিক, $CdI_2 \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2I^-$, এবং এই কারণে $0{\cdot}02N$-এর কম গাঢ়ত্ববিশিষ্ট দ্রবণে Cd^{2+} আয়নের স্বাভাবিক বহনাংক পাওয়া যায়। কিন্তু গাঢ়ত্ববৃদ্ধির সংগে সংগে আয়নিত আয়োডাইড অবিয়োজিত CdI_2 অণুর সংগে যুক্ত হয়, $CdI_2 + 2I^- \rightleftharpoons CdI_4^{2-}$। উৎপন্ন CdI_4^{2-} আয়ন স্বভাবতই অ্যানোডমুখী হবে। এইভাবে অ্যানায়নে ক্যাডমিয়ামের ক্রমশ অনুপ্রবেশ ঘটে। অধিক গাঢ়ত্বে সম্পূর্ণ আয়োডাইড CdI_4^{2-}-এ রূপান্তরিত হওয়ায় কেবলমাত্র Cd^{2+} এবং CdI_4^{2-}-ই পরিবহণে অংশগ্রহণ করে। যদি CdI_4^{2-}-এর আপেক্ষিক বেগ Cd^{2+}-এর আপেক্ষিক বেগ অপেক্ষা বেশি হয়, তাহলে ক্যাডমিয়াম আয়নের বহনাংকের মান ঋণাত্মক হবে। অন্যান্য কয়েকটি ক্ষেত্রেও এ ধরনের জটিল আয়ন গঠনের ঘটনা লক্ষ্য করা যায়।

আয়নের তুল্যাংক পরিবাহিতা (Equivalent conductance of ions) **:** আয়নের বেগ আয়নীয় পরিবাহিতার সংগে সমানুপাতিক হওয়ায়, সহজেই নিম্নোক্ত সমীকরণদ্বয় নির্ণয় করা যায় :

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\Lambda}$$

$$\text{এবং} \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_-}{\Lambda} \qquad \cdots \qquad (60)$$

t_+, t_- এবং λ_+, λ_- নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে যথাক্রমে পরা ও অপরা আয়নদ্বয়ের বহনাংক ও আয়নীয় পরিবাহিতা। Λ দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা। সুতরাং i-প্রকার আয়নের জন্য,

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \quad \text{বা} \quad \lambda_i = t_i \Lambda \qquad \cdots \qquad (61)$$

(61) নং সমীকরণের সাহায্যে t_i ও $\wedge$-এর পরীক্ষামূলক নির্ণয় দ্বারা λ_i-এর পরিমাপ করা যায়। এই λ_i-মানকে $\sqrt{c}$-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায়, তাকে শূন্য গাঢ়ত্ব পর্যন্ত বর্ধিত করে অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতা λ_i° নির্ণয় করা হয়। এইভাবে নির্ণীত ক্লোরাইড আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা বিভিন্ন গাঢ়ত্বে (8·7) নং তালিকায় দেওয়া হল।

তালিকা 8·7. ক্লোরাইড-আয়ন পরিবাহিতা—25°C (λ_i)

তড়িৎ-বিশ্লেষ্য	0·01	0·02	0·05	0·10N
HCl	72·06	70·62	68·16	65·98
LiCl	72·02	70·52	67·96	65·49
NaCl	72·05	70·54	67·92	65·58
KCl	72·07	70·56	68·03	65·79

নির্দিষ্ট তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে λ_{Cl^-}-মানগুলি $\sqrt{c}$-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে $\lambda^\circ_{Cl^-}$ পাওয়া যায় তা হল 25°C উষ্ণতায় 76·3 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}।

আর এক ভাবেও λ_i° নির্ণয় করা যায়। পৃথক পৃথক ভাবে t_i° এবং $\wedge_0$ নির্ণয় করা হয়। তারপর এদের গুণফল থেকে λ_i° হিসাব করা যায়। t_i° পাওয়া যায় t_i-$\sqrt{c}$ লেখের t_i অক্ষের ছেদক থেকে। $\wedge_0$ নির্ণয়ের পদ্ধতি পূর্বেই বর্ণনা করা হয়েছে। এইভাবে নির্ণীত অসীম লঘুতায় ক্লোরাইড আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা 25°C উষ্ণতায় হয় 76·32 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}।

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. একটি পরিবাহিতা সেলের ইলেকট্রোডদ্বয়ের দূরত্ব 0·6 সে.মি. এবং প্রত্যেকের ক্ষেত্রফল 0·8 বর্গ সে.মি.। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সম্পৃক্ত AgCl দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা 130 মো সে.মি.^{2} এবং এর দ্রাব্যতা গুণফল $1·06 \times 10^{-10}$ হলে, উপরোক্ত পরিবাহিতা সেলে যখন AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণ নিয়ে একই উষ্ণতায় রোধ মাপা হবে তখন রোধ কত হবে?

[$5·602 \times 10^5$ ওম্/সেমি.^{2}]

2. $25^\circ C$ উষ্ণতায় NaCl-এর অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা (Λ_0) 126·4 এবং NaCl দ্রবণে সোডিয়াম আয়নের বহনাংক 0·40। Na^+ এবং Cl^- আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা হিসাব কর।

[50·56, 75·84 মো সে.মি.^{2}]

3. 100 মি.লি. $0{\cdot}004M$ $AgNO_3$ দ্রবণে 100 মি.লি. $0{\cdot}002M$ NaCl যোগ করা হল। উৎপন্ন মিশ্রণের বিশিষ্ট পরিবাহিতার মোটামুটি মান হিসাব কর। মিশ্রণটি অসীম লঘু ধর। আয়নীয় পরিবাহিতা দেওয়া আছে : Na^+(50·1) ; Ag^+(61·9) ; Cl^-(76·3) ; NO_3^- (71·4)। [$5{\cdot}548\times10^{-4}$ মো/সে.মি.]

4. $25^\circ C$ উষ্ণতায় HCl, NaCl এবং সোডিয়াম অ্যাসেটেটের অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা (Λ_0) হল যথাক্রমে 426·2, 126·5 এবং 91·0 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}। অ্যাসেটিক অ্যাসিডের Λ_0 নির্ণয় কর। NaOH-এর Λ_0 অ্যাসেটিক অ্যাসিডের Λ_0 অপেক্ষা কম হবে, না বেশি হবে? [390·7 ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2} ; কম হবে]

5. $25^\circ C$ উষ্ণতায় $0{\cdot}01M$ KCl দ্রবণে পূর্ণ একটি পরিবাহিতা সেলের রোধ পাওয়া গেল 2573 ওম্। $0{\cdot}2N$ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে পূর্ণ ঐ একই সেলের রোধ হয় 5086 ওম্। উপরের 4 নং প্রশ্নের উত্তরের সাহায্য নিয়ে অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয় কর। দেওয়া আছে, $25^\circ C$ উষ্ণতায় $0{\cdot}01M$ KCl দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা $=1{\cdot}41\times10^{-3}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$। [$1{\cdot}613\times10^{-5}$]

6. $25^\circ C$ উষ্ণতায় $\Lambda_{0\ KCl}=150$। এই উষ্ণতায় একটি KCl দ্রবণে ক্যাটায়নের বহনাংক 0·49 হলে, তার আয়নীয় সচলতা কত হবে? আয়নীয় সচলতাকে কি এককে প্রকাশ করা হয়?

[$7{\cdot}617\times10^{-4}$; সে.মি.^{2} ভোল্ট$^{-1}$ সে.$^{-1}$]

7. $25^\circ C$ উষ্ণতায় আয়নীয় পরিবাহিতা হল $\frac{1}{2}Sr^{++}$ (59·46) এবং $\frac{1}{2}SO_4^{--}$(79·8) মো সেমি.^{2}। ঐ উষ্ণতায় জলের বিশিষ্ট পরিবাহিতা হল $1{\cdot}5\times10^{-6}$ মো সে.মি.। $SrSO_4$-এর তুল্যাংকভার = 91·81। $25^\circ C$-এ $SrSO_4$-এর সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা $=1{\cdot}482\times10^{-4}$ মো/সে.মি.। ঐ উষ্ণতায় $SrSO_4$-এর দ্রাব্যতা গুণফল এবং গ্রাম প্রতি লিটারে $SrSO_4$-এর দ্রাব্যতা নির্ণয় কর।

[$2{\cdot}77\times10^{-7}$ গ্রাম অণু^{2}/লি.^{2} ; 0·0967 গ্রা./লি.]

8. একটি হিটর্ফ সেলে সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ নেওয়া হল। তড়িৎ-দ্বার দুটি সিলভারের তৈরী। তড়িৎ-বিশ্লেষণের পূর্বে ও পরে অ্যানোডকক্ষে সিলভার আয়নের পরিমাণ যথাক্রমে 0·1210 এবং 0·1652 গ্রাম। তড়িৎ-বিশ্লেষণের ফলে ক্যাথোডে অবক্ষিপ্ত মোট সিলভারের পরিমাণ 0·0854 গ্রাম। Ag^+ এবং NO_3^- আয়নের বহনাংক নির্ণয় কর।

[0·48 ; 0·52]

9. 0·10N KCl দ্রবণ নিয়ে চলমান সীমাতল পরীক্ষায় $5{\cdot}893 \times 10^{-3}$ অ্যাম্পিয়ার তড়িৎ-প্রবাহ 2130 সেকেণ্ড ধরে চালানো হল। সূচক হিসাবে 0·065 LiCl দ্রবণ ব্যবহার করা হল। নলের প্রস্থচ্ছেদ ক্ষেত্রফল ছিল 0·1142 সে.মি.^{2} এবং সীমার সরণ ঘটলো 5·60 সে.মি.। K^+ ও Cl^- আয়নদ্বয়ের বহনাংক নির্ণয় কর। [0·49 ; 0·51]

10. 100 গ্রাম দ্রবণে 10·06 গ্রাম কপার সালফেটের দ্রবণকে কপার ইলোকট্রোডদ্বয়ের মধ্যে তড়িৎ-বিশ্লেষিত করার ফলে দেখা গেল অ্যানোড দ্রবণের 54·565 গ্রামে 5·726 গ্রাম কপার সালফেট আছে। পরীক্ষার ফলে কুলোমিটারে অবক্ষিপ্ত সিলভারের পরিমাণ 0·5008 গ্রা.। Cu^{2+} এবং SO_4^{2-} আয়নদ্বয়ের বহনাংক নির্ণয় কর। [0·45 ; 0·55]

11. একটি পরিবাহিতা সেলের ইলেকট্রোডদ্বয়ের দূরত্ব 1050 মি.মি. এবং প্রত্যেকের ক্ষেত্রফল 1·25 সে.মি.^{2}। এই সেলে একটি দ্রবণের রোধ পাওয়া গেল 1996 ওম্। ঐ দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা এবং সেল ধ্রুবক নির্ণয় কর। [$4{\cdot}21 \times 10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$; 8·40 সে.মি.$^{-1}$]

12. 25°C উষ্ণতায় বেরিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা $2{\cdot}42 \times 10^{-3}$ গ্রা./লি.। ঐ উষ্ণতায় বেরিয়াম সালফেটের সম্পৃক্ত দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা নির্ণয় কর। [$1{\cdot}49 \times 10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$]

13. 25°C উষ্ণতায় $\Lambda_{0NH_4Cl} = 149{\cdot}7$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.^{2}। অসীম লঘুতায় ক্যাটায়নের বহনাংক 0·4907। NH_4^+ এবং Cl^- আয়নদ্বয়ের আয়নীয় পরিবাহিতা ও সচলতা নির্ণয় কর।

[$\lambda = 73{\cdot}46$; $76{\cdot}24$, $u = 7{\cdot}61 \times 10^{-4}$; $7{\cdot}90 \times 10^{-4}$]

14. 25°C উষ্ণতায় একটি সম্পৃক্ত AgBr দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা $= 1{\cdot}174 \times 10^{-7}$ মো/সে.মি. (জলের পরিবাহিতা ধরার প্রয়োজন নেই)। গ্রাম প্রতি লিটারে সিলভার ব্রোমাইডের দ্রাব্যতা নিরূপণ কর।

[0·000157]

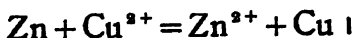
নবম অধ্যায়

তাড়িত রসায়ন (Electrochemistry)

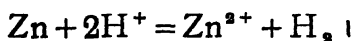
তড়িচ্চালক বল (Electromotive Force)

সেল (Cells) : যে যন্ত্রে রাসায়নিক শক্তি বৈদ্যুতিক শক্তিতে বা বৈদ্যুতিক শক্তি রাসায়নিক শক্তিতে রূপান্তরিত হয়, সেই যন্ত্রকে **সেল** বলা হয়। সেলের মধ্যে যে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে, তার পরিবর্তে বৈদ্যুতিক শক্তি পাওয়া গেলে সেই সেলকে **তাড়িত রাসায়নিক সেল** (electro-chemical cell) এবং যে সেলে বৈদ্যুতিক শক্তি প্রবিষ্ট করিয়ে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটানো হয়, তাকে **তড়িৎ-বিশ্লেষণ সেল** (electrolytic cell) বলা হয়। তাড়িত রাসায়নিক শ্রেণীতে এমন এক শ্রেণীর সেল আছে, যার অভ্যন্তরে নীট রাসায়নিক পরিবর্তন কিছু ঘটে না, কিন্তু পদার্থের স্থানান্তরণ ঘটে। এই ধরনের সেলকে **গাঢ়তা সেল** (concentration cell) বলে। তাড়িত রাসায়নিক সেলকে অনেকসময়ে **গ্যালভানীয় সেলও** বলা হয়।

তাড়িত রাসায়নিক সেলের মধ্যে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের দ্রবণ থাকে। কোন সেলে একটি দ্রবণই যথেষ্ট, আবার কোন কোন সেলে দুটি দ্রবণের প্রয়োজন হয়। এই দ্রবণের মধ্যে দুটি ধাতব দণ্ড খাড়াভাবে আংশিক নিমজ্জিত রাখা হয়। এই ধাতব দণ্ডদ্বয়ের উপরের প্রান্তকে কোন পরিবাহী তার দ্বারা যুক্ত করলে তড়িৎ-প্রবাহ সঞ্চারিত হয়। যেমন জিংক সালফেট ও কপার সালফেটের দ্রবণকে একটি সচ্ছিদ্র পার্টিশন দ্বারা পৃথকীকৃত রেখে জিংক সালফেট দ্রবণে একটি জিংক দণ্ড এবং কপার সালফেট দ্রবণে একটি কপার দণ্ড খাড়াভাবে আংশিক ডুবিয়ে দিলে একটি তাড়িত রাসায়নিক সেল পাওয়া যায়। এই সেলটি বিখ্যাত ড্যানিয়েল সেল। রসায়নাগারে এই সেল প্রায়শ ব্যবহৃত হয়ে থাকে। বাইরের দিক থেকে জিংক ও কপার দণ্ড দুটিকে পরিবাহী তার দ্বারা যুক্ত করলে প্রবাহ চলতে থাকে। ধাতব দণ্ড দুটিকে বলা হয় তড়িৎ-দ্বার বা ইলেকট্রোড। যে কোন সেলেই দুটি ইলেকট্রোড থাকে। প্রকৃতপক্ষে এই সেলের ক্ষেত্রে ইলেকট্রোড দুটি হল যথাক্রমে $Zn|ZnSO_4$(দ্রবণ) এবং $Cu|CuSO_4$(দ্রবণ)। এই সেলে বিক্রিয়া ঘটে

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu।$$

সম্পূর্ণ বিক্রিয়ার (প্রতি গ্রাম পরমাণু Zn-এর বিক্রিয়া) ফলে মোট দুই ফ্যারাডে বিদ্যুৎ পাওয়া যায়।

আবার লঘু H_2SO_4 দ্রবণে একপ্রান্তে একটি জিংক ও অপরপ্রান্তে একটি কপার দণ্ড আংশিক ডুবিয়ে দিলেও একটি সেল পাওয়া যায়। এই ধরনের সেলে ইলেকট্রোড দুটি হল যথাক্রমে জিংক ও কপার। এই সেলে নিম্নোক্ত বিক্রিয়ার ফলে 2 ফ্যারাডে বিদ্যুৎ পাওয়া যায় ঃ

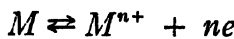
$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \text{।}$$

প্রতিবর্তী ও অপ্রতিবর্তী সেল (Reversible and irreversible cells) ঃ উপরে উল্লেখিত ড্যানিয়েল সেলের ক্ষেত্রে যখন 2 ফ্যারাডে বিদ্যুৎ সেল থেকে পাওয়া যায় তখন বিক্রিয়া ঘটে $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$। আবার যদি 2 ফ্যারাডে বিদ্যুৎ সেলের মধ্যে বিপরীতভাবে প্রবিষ্ট করানো হয় তাহলে ঠিক বিপরীত বিক্রিয়া, অর্থাৎ $Cu + Zn^{2+} = Cu^{2+} + Zn$, ঘটে থাকে। বিপরীত বিক্রিয়া মাত্রিকভাবেই ঘটে। এই ধরনের সেলকে **প্রতিবর্তী সেল** বলা হয়। প্রতিবর্তী সেলের ইলেকট্রোড দুটিকে বাইরের দিক থেকে সংযুক্ত না করলে, অর্থাৎ বর্তনী সংহত না হলে, সেলের অভ্যন্তরে কোন বিক্রিয়া ঘটে না।

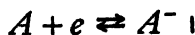
উপরে প্রদত্ত দ্বিতীয় উদাহরণে দেখা যাচ্ছে যে সেলের অভ্যন্তরে বিক্রিয়া ঘটছে $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$, যখন সেল থেকে বিদ্যুৎ পাওয়া যায়; কিন্তু সেলের মধ্যে বিদ্যুৎ প্রবিষ্ট করানো হলে বিক্রিয়া ঘটবে $Cu + 2H^+ = Cu^{2+} + H_2$। স্পষ্টতই এই বিক্রিয়াটি পূর্বোক্ত বিক্রিয়ার ঠিক বিপরীত নয়। এইজন্য এ ধরনের সেলকে **অপ্রতিবর্তী সেল** বলা হয়। এই সেলের বহির্বর্তনী সংহত না হলেও সেলের অভ্যন্তরে বিক্রিয়া সংঘটিত হয়।

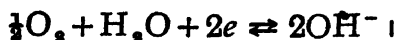
প্রতিবর্তী সেলসমূহের অনেকগুলি তাপগতিক মতেও প্রতিবর্তী হয়। অর্থাৎ সেলটি যখন বাইরের কোন উৎসের সংগে যুক্ত থাকে এবং সেলের নিজস্ব তড়িচ্চালক বল (electromotive force বা E.M.F.) বাইরের উৎসের তড়িচ্চালক বল বা E.M.F.-এর সমান হয়, তখন সেলের অভ্যন্তরে কোনরূপ বিক্রিয়া ঘটে না। কিন্তু বাইরের E.M.F. যদি সেলের E.M.F. অপেক্ষা অতি সামান্য কম হয়, তাহলে সেলের অভ্যন্তরে বিক্রিয়া ঘটতে শুরু করে এবং বিপরীতভাবে বাইরের E.M.F. সেলের E.M.F. অপেক্ষা অতি সামান্য বেশি হলে, সেলের অভ্যন্তরে ঠিক বিপরীত বিক্রিয়া ঘটতে শুরু করে। উপরে বর্ণিত ড্যানিয়েল সেল এরূপ একটি সেল।

যে কোন সেলের দুটি ভাগ আছে। প্রতি ভাগকে এক একটি **অর্ধ সেল** বলা হয়। এই অর্ধ সেলই হল একক **ইলেকট্রোড**। প্রতিবর্তী সেলের ইলেকট্রোডগুলিও প্রতিবর্তী হয়। দুটি ইলেকট্রোডের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায় একটি সেল এবং দুটি প্রতিবর্তী ইলেকট্রোডের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায় একটি প্রতিবর্তী সেল।

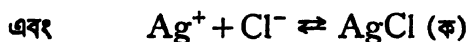
প্রতিবর্তী তড়িৎ-দ্বার বা ইলেকট্রোড (Reversible electrodes) : প্রধানত তিন প্রকারের প্রতিবর্তী ইলেকট্রোড ব্যবহৃত হয়ে থাকে। প্রথম প্রকারের ইলেকট্রোড হল ধাতু ও তার সংস্পর্শে রক্ষিত দ্রবীভূত ঐ ধাতুর আয়ন, যেমন $Zn|Zn^{2+}$ (দ্রবণ), $Cu|Cu^{2+}$ (দ্রবণ) প্রভৃতি। সাধারণত আয়নের জলীয় দ্রবণ নেওয়া হয় এবং তার মধ্যে ধাতুদণ্ড আংশিক ডুবিয়ে রাখা হয়। আয়নের দ্রবণ অর্থে আয়নসমন্বিত লবণের দ্রবণ। ধাতু ও তার আয়নের মধ্যে একটি সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয় এবং ধাতব অণু দ্রবণে আয়ন হিসাবে চলে আসে। বিপরীতভাবে আয়নও ধাতুতে পরিণত হয়। বিক্রিয়া যাই ঘটুক না কেন, তা ঘটে ইলেকট্রোডের পৃষ্ঠে। এ ধরনের ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া n-যোজী ধাতুর ক্ষেত্রে হবে,

$$M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$$

e = ইলেকট্রন। এই শ্রেণীতে হাইড্রোজেন, অক্সিজেন ও হ্যালোজেন ইলেকট্রোডকেও অন্তর্ভুক্ত করা হয়। হাইড্রোজেন গ্যাস H^+ আয়নসমন্বিত দ্রবণে, অক্সিজেন গ্যাস OH^- আয়নসমন্বিত দ্রবণে এবং হ্যালোজেনকে ঐ হ্যালোজেনের আয়নসমন্বিত দ্রবণে দ্রবীভূত করে এই ইলেকট্রোডগুলি তৈরী করা হয়। এইসব ক্ষেত্রে ইলেকট্রোড পদার্থগুলি অপরিবাহী এবং বেশির ভাগ গ্যাসীয় হওয়ায় সূক্ষ্মবিভাজিত প্লাটিনাম বা অপর কোন অনাক্রমণযোগ্য ধাতুর দ্বারা বৈদ্যুতিক সংযোগ স্থাপন করা হয়। এই প্লাটিনাম বা অপর ধাতু ইলেকট্রোড-পদার্থ ও তার আয়নসমূহের মধ্যে সাম্যের দ্রুত প্রতিষ্ঠায় সাহায্য করে। সাধারণত প্লাটিনামের পাতের উপর সূক্ষ্মবিভাজিত কালো প্লাটিনামের তড়িৎ-প্রলেপন ঘটানো হয় এবং সেই প্ল্যাটিনীকৃত প্লাটিনামকে সংযোগরক্ষাকারী ধাতু হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এই ইলেকট্রোডসমূহের বিক্রিয়া উপরের মতই হবে। তবে যদি আয়ন অপরা আধানবাহী হয়, তাহলে বিক্রিয়ার সামান্য পরিবর্তন ঘটবে। A^- আয়নের ক্ষেত্রে হবে,

$$A + e \rightleftharpoons A^- \text{।}$$

অক্সিজেন-হাইড্রক্সাইড ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হবে,

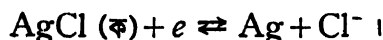
$$\tfrac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2OH^- ।$$

দ্বিতীয় প্রকারের ইলেকট্রোডে থাকে একটি ধাতু, সেই ধাতুর একটি অত্যল্প দ্রবণীয় লবণ এবং ঐ লবণের সংগে সাধারণ অ্যানায়নবিশিষ্ট কোন পদার্থের দ্রবণ, যেমন Ag | AgCl (ক), HCl (জলীয়)। এই ইলেকট্রোডগুলি অ্যানায়ন সম্পর্কে প্রতিবর্তী। ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া ঘটে দুই স্তরে, যেমন

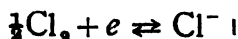
$$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$$

এবং $$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\ (ক)$$

সুতরাং মোট ইলেকট্রোড-বিক্রিয়া হয়

$$Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\ (ক) + e ।$$

বিপরীতভাবে লিখলে এই বিক্রিয়া দাঁড়াবে,

$$AgCl\ (ক) + e \rightleftharpoons Ag + Cl^- ।$$

এই বিক্রিয়া প্রকৃতপক্ষে ক্লোরিন-ক্লোরাইড বিক্রিয়ার সমতুল্য :

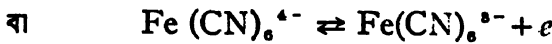
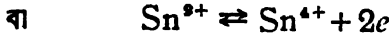
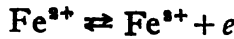
$$\tfrac{1}{2}Cl_2 + e \rightleftharpoons Cl^- ।$$

AgCl-এর বিয়োজন চাপ যদি Cl_2-এর চাপের সমান হয় (পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায়), তাহলে Ag | AgCl (ক), Cl^- ইলেকট্রোড তাপগতিক মতে Cl_2 (গ্যা)| Cl^- ইলেকট্রোডের সমতুল্য হবে। দ্বিতীয় প্রকারের ইলেকট্রোড সহজে প্রস্তুত করা যায় বলে অ্যানায়ন-প্রতিবর্তী ইলেকট্রোড হিসাবে এই ইলেকট্রোড বহুল ব্যবহৃত হয়।

দ্রবণে যদি একই আয়ন দুটি বিভিন্ন জারণস্তরে উপস্থিত থাকে তাহলে তৃতীয় প্রকারের ইলেকট্রোড পাওয়া যায়। এই আয়ন দুটির জারণস্তর পৃথক হওয়ায় একটি বিজারিত ও অপরটি জারিত অবস্থায় আছে মনে করা যায়। এই কারণে এই প্রকারের ইলেকট্রোডকে **বিজারণ-জারণ ইলেকট্রোড** (reduction-oxidation electrode) বা সংক্ষেপে ইংরেজীতে **রেডক্স (redox) ইলেকট্রোড** বলা হয়। সংযোগরক্ষাকারী ধাতু হিসাবে প্লাটিনাম বা অপর কোন অনাক্রমণযোগ্য ধাতু ব্যবহার করা হয়। উদাহরণ—

(Pt)Fe^{2+}/Fe^{3+} ; (Pt)Sn^{2+}/Sn^{4+} ; (Pt)$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ প্রভৃতি। ইলেকট্রোড-বিক্রিয়া হয় নিম্নরূপ :

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

বা $$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$

বা $$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e$$

সাধারণভাবে, বিজারিত অবস্থা ⇌ জারিত অবস্থা + ne। n = ইলেকট্রন-সংখ্যা।

প্রবাহের দিক (Direction of current flow) : দুটি প্রতিবর্তী তড়িৎ-দ্বারের সঠিক সমন্বয়ে সৃষ্টি হয় একটি প্রতিবর্তী সেলের। এই সেলে একটি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়ার ফলে ইলেকট্রন উৎপন্ন হয় এবং অপর ইলেকট্রোডে সেই ইলেকট্রন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে বিলুপ্ত হয়। এই ইলেকট্রন বহির্বর্তনী দ্বারা বাহিত হয়ে অপর ইলেকট্রোডে উপনীত হয়। যে ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন উৎপন্ন হয়, সেই ইলেকট্রোডেই দ্রবণের মধ্যে পরা আয়ন গঠিত হয়। সেই পরা আয়ন স্বভাবতই দ্রবণের মধ্য দিয়ে অপর ইলেকট্রোডের দিকে ধাবিত হয়। সাধারণত যে ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন উৎপন্ন হয়, তাকে বাঁ-দিকে এবং যে ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন অপসৃত হয়, তাকে ডানদিকে লেখা হয়। বাঁ-দিকের ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন বেশি থাকে এবং ডানদিকের ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন কম থাকে। বাঁ-দিকের ইলেকট্রোডকে ঋণচিহ্ন এবং ডানদিকের ইলেকট্রোডকে ধনচিহ্ন দ্বারা চিহ্নিত করা হয়ে থাকে। ইলেকট্রন প্রবাহের দিক বাম থেকে ডান দিকে, অতএব পরা তড়িৎ-প্রবাহের দিক হবে ডান থেকে বামে।

কোন্ ইলেকট্রোড ইলেকট্রন-দাতা এবং কোন্ ইলেকট্রোড ইলেকট্রন-গ্রহীতা হিসাবে কাজ করবে তা নির্ভর করবে কোন ইলেকট্রোডের ইলেকট্রন উৎপাদন করার প্রবণতা কতখানি তার উপরে। এই প্রবণতা যার বেশি তাকে বাঁ-দিকে লিখতে হবে। এই অবস্থায় সৃষ্ট সেলের E.M.F. ধনাত্মক হবে।

অতএব কোন সেলের E.M.F. (তার চিহ্নসহ) সেই সেলের মধ্য দিয়ে পরা আয়নের বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে যাবার অথবা অপরা আয়নের ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে যাবার স্বতঃস্ফূর্ত প্রবণতাকে বোঝায়।

[ভৌত রসায়নবিদ্‌দের মধ্যে এমন অনেকে আছেন, যাঁরা E.M.F.-এর চিহ্ন এবং ইলেকট্রোডের বিভব সম্পর্কে ঠিক বিপরীত ধারণা পোষণ করেন।]

প্রতিবর্তী সেলে বিক্রিয়া : সেলের দুটি ইলেকট্রোডে দুটি বিভিন্ন বিক্রিয়া সংঘটিত হয়। এর মধ্যে বাঁ-দিকের ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন উৎপাদনকারী এবং ডানদিকের ইলেকট্রোডে ইলেকট্রন-অপসারণকারী বিক্রিয়া সংঘটিত হবে। এই দুটি বিক্রিয়ার যোগফলই হবে সেলের মোট বিক্রিয়া। নিচে কয়েকটি সেলের সেল-বিক্রিয়া নির্ণয় করার প্রণালী বর্ণিত হল।

(i) ড্যানিয়েল সেল, $Zn \mid ZnSO_4$ (জলীয়) $\vdots$ $CuSO_4$ (জলীয়) $\mid Cu$

($\vdots$ চিহ্নটি সচ্ছিদ্র পার্টিশন নির্দেশক)

বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$

মোট সেল বিক্রিয়া : $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

যদিও ইলেকট্রোড-বিক্রিয়ায় ইলেকট্রন জাত বা বিক্রিয়ক হিসাবে থাকে, তথাপি মোট সেল-বিক্রিয়ার কোন দিকে কোন ইলেকট্রন থাকবে না। বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে জাত ইলেকট্রনের সংখ্যা যদি ডানহাতি ইলেকট্রোডের বিক্রিয়ক ইলেকট্রনের সংখ্যার সমান না হয়, তাহলে যথাযথ গুণিতক দ্বারা গুণ করে উভয়পক্ষের ইলেকট্রনের সংখ্যা সমান করে নিতে হবে। এই ইলেকট্রনসংখ্যা সেলের মোট বিক্রিয়ার ফলে প্রাপ্ত ফ্যারাডের (তড়িৎ-পরিমাণ) সমান হয়। এক্ষেত্রে সম্পূর্ণ সেল-বিক্রিয়ার ফলে, অর্থাৎ এক গ্রাম পরমাণু Zn ও এক গ্রাম আয়ন Cu^{2+}-এর মধ্যে সম্পূর্ণ বিক্রিয়ার ফলে দুই ফ্যারাডে তড়িৎ পাওয়া যাবে।

(ii) $Fe \mid FeSO_4$ (জলীয়) $\vdots$ KCl (জলীয়), AgCl (ক) $\mid Ag$

বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $AgCl$ (ক) $+ e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$। ডানহাতি বিক্রিয়াকে 2 দ্বারা গুণ করার পর যোগ করে মোট সেল-বিক্রিয়া পাওয়া যায়, $Fe + 2AgCl$ (ক) $\rightleftharpoons 2Ag + Fe^{2+} + 2Cl^-$।

(iii) $Ag \mid AgCl$ (ক), KCl (জলীয়) $\vdots$ $AgNO_3$ (জলীয়) $\mid Ag$

বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$ (ক) $+ e$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া : $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

মোট সেল-বিক্রিয়া : $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ (ক)

(iv) $H_2 | NaOH$ (জলীয়) ⋮ HCl (জলীয়) $| H_2$

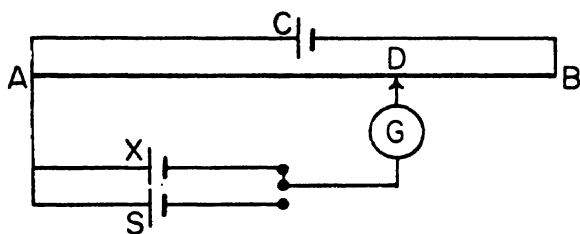
বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া ঃ $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$ (প্রাথমিক)

$H^+ + OH^- = H_2O$ (দ্বিতীয় স্তর)

$\frac{1}{2}H_2 + OH^- = H_2O + e$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া ঃ $H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$

এক ফ্যারাডের জন্য মোট সেল-বিক্রিয়া ঃ $H^+ + OH^- = H_2O$ ।

E.M.F. মাপন ঃ পোগেনডর্ফে'র (Poggendorf) পদ্ধতি অনুসারে পোটেনশিওমিটার (potentiometer) যন্ত্রের সাহায্যে সেলের E.M.F. মাপা হয়। সম্পূর্ণ যন্ত্রটি (9·1) নং চিত্রে দেখানো হল। AB একটি উচ্চ-রোধসম্পন্ন তার। এই তারটি সর্বত্র একরূপ (uniform) এবং সাধারণত প্লাটিনাম, প্লাটিনাম-ইরিডিয়াম অথবা উচ্চরোধসম্পন্ন অপর কোন ধাতুর তৈরী। তারটিকে একটি মিটার স্কেল বরাবর শক্ত করে এবং টান করে রাখা

চিত্র 9·1. E.M.F. মাপন (পোগেনডর্ফ)

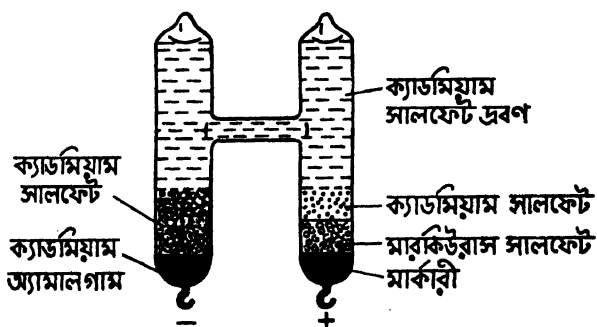
হয়। C একটি সেল, তড়িৎ-প্রবাহের উৎস। এই সেলের মেরু-দুটিকে যথাক্রমে A ও B প্রান্তে যুক্ত করা হয়। পরীক্ষাধীন সেল X-কে এমনভাবে যুক্ত করা হয় যে C এবং X সেলদ্বয়ের পরা মেরুদ্বয় একই দিকে থাকে। X-এর অপরা মেরুর সংগে একটি গ্যালভানোমিটার যোগ করা হয় এবং এই গ্যালভানোমিটারের সংগে অবাধে চলনশীল একটি স্পর্শক D যুক্ত করা হয়। এই স্পর্শক AB তারকে স্পর্শ করে থাকে। D-কে ডাইনে অথবা বাঁয়ে সরিয়ে এমন একটি অবস্থানে নিয়ে আসা হয় যখন গ্যালভানোমিটারের (G) মধ্য দিয়ে কোন তড়িৎ প্রবাহিত হয় না। এই বিন্দুকে প্রশমবিন্দু বলা হয়। ধরা যাক X-এর ক্ষেত্রে এই বিন্দু D। এরপর সুইচের সাহায্যে গ্যালভানোমিটারকে X-থেকে বিচ্ছিন্ন করে X-এর মত একই ভাবে বর্তনীতে

সংযুক্ত প্রমাণ সেল S-এর সংগে যুক্ত করা হয় এবং নূতন প্রশমবিন্দু D′ নির্ণয় করা হয়। X-এর E.M.F, E_x, তারটির A এবং D-এর মধ্যে এবং S-এর E.M.F., E_s, A এবং D′-এর মধ্যে বিভবপার্থক্যের সমান হবে। সুতরাং

$$\frac{E_x}{E_s}=\frac{AD}{AD'}, \text{ বা, } E_x=\frac{AD}{AD'}\cdot E_s \text{।}$$

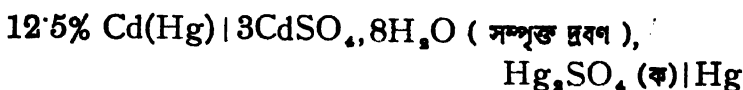
AD এবং AD′-এর দৈর্ঘ্য মিটার স্কেল থেকে পাওয়া যায় এবং E_s জানা থাকায় E_x সহজেই হিসাব করা যায়।

এই পদ্ধতিতে যখন প্রশমবিন্দু পাওয়া যায় তখন বর্তনীর মধ্য দিয়ে কোন তড়িৎ প্রবাহিত হয় না। যেহেতু অতিক্ষুদ্র পরিমাণ তড়িৎ-প্রবাহের ক্ষেত্রেই কোন সেল তাপগতিকমতে প্রতিবর্তী হয়, অতএব এই অবস্থায় X সেলটি প্রতিবর্তী আচরণ করে।

প্রমাণ সেল (Standard cell)**:** পোগেনডর্ফের পদ্ধতিতে কোন সেলের E.M.F. মাপনের জন্য একটি প্রমাণ সেল দরকার হয়। এই সেলের E.M.F. সঠিকভাবে জানা থাকা প্রয়োজন। সাধারণত নিম্ন উষ্ণতা-গুণাংক-বিশিষ্ট এবং সময়ের সংগে অপরিবর্তনীয় E.M.F.-বিশিষ্ট সেলকেই প্রমাণ সেল হিসাবে ব্যবহার করা হয়ে থাকে। এরূপ একটি সেল হল **ওয়েস্টনের ক্যাডমিয়াম সেল** (Weston's cadmium cell)।

চিত্র 9·2. ওয়েস্টনের ক্যাডমিয়াম সেল

এই সেলের একটি ইলেকট্রোড হল সম্পৃক্ত ক্যাডমিয়াম সালফেট ($3CdSO_4$, $8H_2O$) দ্রবণে রক্ষিত 12·5% ক্যাডমিয়াম অ্যামালগাম এবং অপর

ইলেকট্রোডটি হল একই দ্রবণে রক্ষিত মার্কারী ও কঠিন মারকিউরাস সালফেটের মিশ্রণ :

$$12{\cdot}5\%\ Cd(Hg) \mid 3CdSO_4, 8H_2O\ (\text{সম্পৃক্ত দ্রবণ}),\ Hg_2SO_4\ (\text{ক}) \mid Hg$$

সেলটি একটি H আকৃতির নলে তৈরী করা হয়। এর খাড়া নলের নিচের দিকে ডানদিকে থাকে মার্কারী-মারকিউরাস সালফেট মিশ্রণ এবং বাঁ-দিকে থাকে 12·5% ক্যাডমিয়াম অ্যামালগাম। উভয় নলেই উপরোক্ত দ্রব্যগুলির উপরে থাকে $3CdSO_4, 8H_2O$-এর কেলাস। নলটির বাকী অংশ ক্যাডমিয়াম সালফেটের সম্পৃক্ত দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা হয়।

ওয়েস্টনের ক্যাডমিয়াম সেলের E.M.F. $20^\circ C$ উষ্ণতায় 1·0183 ভোল্ট এবং প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতাবৃদ্ধির ফলে এর E.M.F. 4×10^{-4} বা 0·0004 ভোল্ট কমে যায়।

অনেক ক্ষেত্রে 'অসম্পৃক্ত ক্যাডিয়াম সেল'-ও ব্যবহার করা হয়। এই সেলে $4^\circ C$ উষ্ণতায় ক্যাডমিয়াম সালফেটের সম্পৃক্ত দ্রবণ ব্যবহার করা হয়। এই দ্রবণ সাধারণ উষ্ণতায় অসম্পৃক্ত হয় এবং এক্ষেত্রে সেলের মধ্যে $3CdSO_4, 8H_2O$-এর কেলাসও রাখা হয় না। এই সেলের উষ্ণতা-গুণাংক আরও কম। $20^\circ C$ উষ্ণতায় এর E.M.F. 1·0186 ভোল্ট।

প্রতিবর্তী সেলে মুক্তশক্তি ও তাপের পরিবর্তন (Free energy and heat changes in reversible cells) : প্রতিবর্তী সেলের অভ্যন্তরে যে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হয়, তার শক্তি থেকেই বিদ্যুৎশক্তি পাওয়া যায়। প্রথমদিকে এরূপ ধারণা করা হয়েছিল যে সেলের অভ্যন্তরে সংঘটিত বিক্রিয়ার ফলে উদ্ভূত তাপ মাত্রিকভাবে রূপান্তরিত হয় বিদ্যুৎশক্তিতে। যদি সেলটির E.M.F. E এবং সেল-বিক্রিয়ার ফলে n ফ্যারাডে (F) তড়িৎ পাওয়া যায়, তাহলে মোট বিদ্যুৎশক্তি হবে nFE ভোল্টকুলম্ব বা জুল। উদ্ভূত তাপের ক্ষেত্রে ΔH ঋণাত্মক হবে। সুতরাং $\Delta H = -nFE$ হবে। পরবর্তী কালে দেখা যায় যে অধিকাংশ ক্ষেত্রেই এই সম্পর্ক খাটে না। প্রকৃতপক্ষে বৈদ্যুতিক শক্তি বা কাজ হবে মণ্ডলের গিব্‌স্‌-এর মুক্তশক্তির হ্রাসের সমান। কারণ এই মুক্তশক্তি হ্রাস ($-\Delta G$) মণ্ডলকৃত নীট কাজের সমান, অর্থাৎ আয়তনের প্রসারণজনিত কাজ ব্যতীত অন্যান্য কাজের সমান। অতএব

$$\Delta G = -nFE \quad \cdots \quad (1)$$

এই সমীকরণকে নিত্যচাপে উষ্ণতা সম্পর্কে ব্যাসকলিত করে পাওয়া যায়,

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\Delta T}\right]_P = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad (2)$$

$(\partial E/\partial T)_P$ নিত্যচাপে উষ্ণতার সংগে E.M.F.-এর পরিবর্তনের হার এবং একে E.M.F.-এর উষ্ণতা-গুণাংক বলা হয়। গিব্‌স্‌-হেল্‌ম্‌হোল্‌ৎস্‌ সমীকরণ হল

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P \quad \cdots \quad (3)$$

(1), (2) ও (3) নং সমীকরণসমূহের সমন্বয় ঘটিয়ে পাওয়া যায়

$$-nFE = \Delta H - nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad \cdots \quad (4)$$

বা $$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

$$= -nF\left[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right] \quad \cdots \quad (5)$$

(5) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন সেলের E.M.F. এবং E.M.F.-এর উষ্ণতা-গুণাংক জানা থাকলে সেলের অভ্যন্তরে সংঘটিত বিক্রিয়ার তাপ ΔH নির্ণয় করা যাবে।

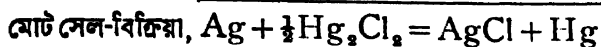
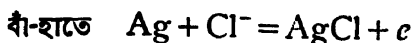
ক্যালরিমিতিক উপায়েও ΔH নির্ণয় করা যায়। বহু বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে E.M.F. থেকে এবং তাপীয় উপায়ে ΔH নির্ণয় করে দেখা গেছে যে উভয়ের মধ্যে মিল সন্তোষজনক। যেহেতু E.M.F.-এর উষ্ণতা-গুণাংক অধিকতর সঠিকভাবে নির্ণয় করা যায়, সেইজন্য E.M.F. পদ্ধতিতে নির্ণীত কোন বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ অধিকতর সঠিক বলে মনে করা হয়।

উদাহরণ : Ag | AgCl (ক), KCl (জলীয়), Hg_2Cl_2(ক) | Hg সেলের বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-তাপ $25°C$ উষ্ণতায় নির্ণয় কর। $25°C$ উষ্ণতায় এই সেলের তড়িচ্চালক বল 0·0455 ভোল্ট এবং এর উষ্ণতা-গুণাংক $3{\cdot}38 \times 10^{-4}$ ভোল্ট প্রতি ডিগ্রী। সেল-বিক্রিয়াটি উল্লেখ কর।

এক ফ্যারাডে বিদ্যুতের জন্য বিক্রিয়া,

বাঁ-হাতে $Ag + Cl^- = AgCl + e$

ডানহাতে $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e = Hg + Cl^-$

মোট সেল-বিক্রিয়া, $Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$

এক্ষেত্রে $\Delta H = -F[E - T(\partial E/\partial T)_P]$;

$F = 96,500$ কুলম্ব ; $E = 0.0455$ ভোল্ট ; $T = 25 + 273 = 298°K$

এবং $(\partial E/\partial T)_P = +3.38 \times 10^{-4}$ ভোল্ট ডিগ্রী$^{-1}$ । সুতরাং

$\Delta H = -96,500\,[0.0455 - 298 \times 3.38 \times 10^{-4}]$

$= 5326$ ভোল্টকুলম্ব বা জুল

$= 5326/4.2 = 1269$ ক্যালরি ।

গাঢ়তা সেল (Concentration cells) **:** এমন কতকগুলি সেল আছে, যার অভ্যন্তরে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া সংঘটিত হয় না, কিন্তু এক ইলেকট্রোড থেকে অপর ইলেকট্রোডে কিছু কিছু পদার্থের স্থানান্তরণ ঘটে । এই স্থানান্তরণ প্রক্রিয়ার গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তনের ফলেই ওইসকল সেলের E.M.F.-এর সৃষ্টি হয় । সাধারণত তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের স্থানান্তরণের ফলে তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের গাঢ়ত্ব এক ইলেকট্রোডে হ্রাস পায় এবং অপর ইলেকট্রোডে বৃদ্ধি পায় । E.M.F.-এর উৎপত্তি এই গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের সংগে সংশ্লিষ্ট হওয়ায়, এই ধরনের সেলকে **গাঢ়তা সেল** বলা হয় । উদাহরণস্বরূপ

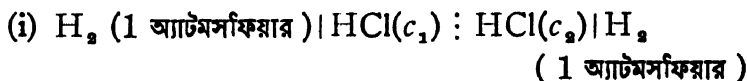
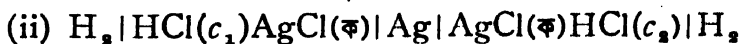
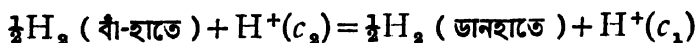
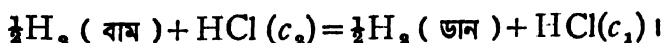
(i) H_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার) | $HCl(c_1)$ ⋮ $HCl(c_2)$ | H_2
(1 অ্যাটমসফিয়ার)

এই সেলে স্থানান্তরণ ঘটে :

$\frac{1}{2}H_2$ (বাঁ-হাতে) $+ H^+(c_2) = \frac{1}{2}H_2$ (ডানহাতে) $+ H^+(c_1)$

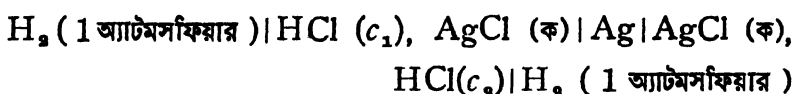
(ii) H_2 | $HCl(c_1)AgCl$(ক) | Ag | $AgCl$(ক)$HCl(c_2)$ | H_2

নীট স্থানান্তরণ :

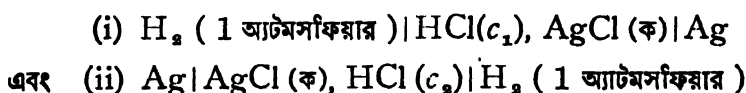
$\frac{1}{2}H_2$ (বাম) $+ HCl\,(c_2) = \frac{1}{2}H_2$ (ডান) $+ HCl(c_1)$ ।

গাঢ়তা সেল দুই প্রকারের—বহনবর্জিত (without transference) ও বহনসমন্বিত (with transference) । প্রথম প্রকারে তরল-তরল

সাক্ষাৎ সংযোগ না থাকায় তড়িৎ বাহিত হবার সময় বহনের নিমিত্ত আয়নের স্থানান্তরণ হয় না। উপরের (ii) নং সেলটি এই প্রকারের। দ্বিতীয় প্রকারের সেলে তরল-তরল সাক্ষাৎ সংযোগ থাকায় সেল-বিক্রিয়াহেতু স্থানান্তরণ ছাড়াও তড়িৎ-বহননিমিত্ত কিছু আয়নের স্থানান্তরণ ঘটে। উপরের (i) নং সেলটি এই প্রকারের।

বহনবর্জিত গাঢ়তা সেল (Concentration cells without transference)ঃ এই ধরনের গাঢ়তা সেলের প্রধানতম বৈশিষ্ট্য এই যে তরল-তরল সাক্ষাৎ সংযোগ থাকবে না। নিচের সেলটি ধরা যাক ঃ

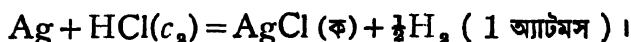
H_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার)| HCl (c_1), AgCl (ক) | Ag | AgCl (ক), HCl(c_2)| H_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার)

c মোলার গাঢ়ত্ব নির্দেশক। এই সেলটি প্রকৃতপক্ষে দুটি সেলের সমন্বয়ে তৈরী—

(i) H_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার)| HCl(c_1), AgCl (ক) | Ag

এবং (ii) Ag | AgCl (ক), HCl (c_2)| H_2 (1 অ্যাটমসফিয়ার)

(i) ও (ii) নম্বর প্রকৃতপক্ষে একই সেল, (ii) নম্বরকে (i) নম্বরের বিপরীতভাবে লেখা হয়েছে। (i) ও (ii) নম্বরে HCl গাঢ়ত্ব এক নয়। (i) নম্বর সেলে যে বিক্রিয়া ঘটবে, (ii) নম্বর সেলে তার ঠিক বিপরীত বিক্রিয়া ঘটবে। এক ফ্যারাডে তড়িৎ-প্রবাহের জন্য (i) নম্বর সেলের বিক্রিয়া হবে,

$\frac{1}{2}H_2$ (1 অ্যাটমস) + AgCl (ক) = HCl(c_1) + Ag

(ii) নম্বর সেলের বিক্রিয়া হবে,

Ag + HCl(c_2) = AgCl (ক) + $\frac{1}{2}H_2$ (1 অ্যাটমস)।

উভয় বিক্রিয়া যোগ করলে দেখা যায় যে সেলে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া হয় না, কিন্তু নিম্নোক্ত স্থানান্তরণ ঘটে। $\frac{1}{2}$ গ্রাম অণু হাইড্রোজেন গ্যাস ও 1 গ্রাম অণু কঠিন AgCl বাঁ-দিকের সেল থেকে ডানদিকে যায় এবং 1 গ্রাম অণু HCl ডানদিকের সেল (c_2) থেকে বাঁ-দিকের সেলে (c_1) যায়। হাইড্রোজেনকে আদর্শ গ্যাস ধরে নিলে 1 বায়ুমণ্ডল চাপে তার স্থানান্তরণের জন্য গিব্‌স্‌-বিভবের কোন পরিবর্তন হবে না। কঠিন AgCl-এর সক্রিয়তা 1 হওয়ায়, তার স্থানান্তরণের জন্যও গিব্‌স্‌-বিভবের কোন পরিবর্তন

ঘটবে না। একমাত্র 1 গ্রাম অণু HCl-এর স্থানান্তরণের জন্য গিব্‌স্-বিভবের পরিবর্তন ঘটবে, কারণ প্রারম্ভিক ও শেষ অবস্থায় দুটি HCl দ্রবণের গাঢ়ত্ব এবং স্বভাবতই সক্রিয়তা এক হবে না। এক গ্রাম অণু HCl এক গ্রাম আয়ন H^+ ও এক গ্রাম আয়ন Cl^--এর সমান। সুতরাং প্রকৃত স্থানান্তরণ হবে ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে এক গ্রাম আয়ন H^+ এবং এক গ্রাম আয়ন Cl^--এর। μ_{H+} এবং μ_{Cl-} যথাক্রমে H^+ ও Cl^- আয়নের রাসায়নিক বিভব হলে গিব্‌স্-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ অনুসারে :

$$\Delta G = (\mu_{H+})_1 - (\mu_{H+})_2 + (\mu_{Cl-})_1 - (\mu_{Cl-})_2 \quad \cdots \quad (6)$$

অন্তপ্রত্যয় 1 এবং 2 যথাক্রমে বাম এবং ডানদিকের সেল নির্দেশক।

কোন পদার্থের রাসায়নিক বিভব μ ও সেই পদার্থের সক্রিয়তা a-এর মধ্যে সম্পর্ক হল,

$$\mu = \mu^\circ + RTlna \quad \cdots \quad (7)$$

μ°-কে ঐ পদার্থের প্রমাণ রাসায়নিক বিভব বলা হয়। এই সমীকরণকে ব্যবহার করলে (6) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta G = RTln\frac{(a_{H+})_1}{(a_{H+})_2} + RTln\frac{(a_{Cl-})_1}{(a_{Cl-})_2}$$

$$= RTln\frac{(a_{H+})_1(a_{Cl-})_1}{(a_{H+})_2(a_{Cl-})_2} \quad \cdots \quad (8)$$

যেহেতু $\Delta G = -nFE$ এবং n এক্ষেত্রে 1, সেই কারণে

$$-FE = RTln\frac{(a_{H+})_1(a_{Cl-})_1}{(a_{H+})_2(a_{Cl-})_2}$$

বা $$E = \frac{RT}{F}ln\frac{(a_{H+})_2(a_{Cl-})_2}{(a_{H+})_1(a_{Cl-})_1} \quad \cdots \quad (9)$$

E = সেলের E.M.F. এবং F = ফ্যারাডে।

যদি বাম ও ডানদিকের HCl দ্রবণেব গড় সক্রিয়তা যথাক্রমে a_1 এবং a_2 হয়, তাহলে

$$a_1^2 = (a_{H+})_1(a_{Cl-})_1 \text{ এবং } a_2^2 = (a_{H+})_2(a_{Cl-})_2 \quad \cdots \quad (10)$$

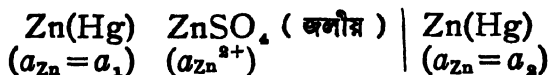
সুতরাং $$E = \frac{RT}{F}ln\frac{a_2^2}{a_1^2} = \frac{2RT}{F}ln\frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (11)$$

(9) ও (11) নম্বর সমীকরণ দ্বারা সেলের E.M.F. পাওয়া যায়।

যদি HCl দ্রবণদ্বয়ের মোল্যাল গাঢ়ত্ব ও গড় সক্রিয়তা গুণাংক যথাক্রমে m_1, γ_1 এবং m_2, γ_2 হয়, তাহলে (11) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$E=\frac{2RT}{F}ln\frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \quad \cdots \quad (12)$$

অ্যামালগাম সেল (Amalgam cells): এইপ্রকার সেলে বিভিন্ন সক্রিয়তাবিশিষ্ট একই প্রকার দুটি ধাতব অ্যামালগাম ইলেকট্রোড একটি সাধারণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে ডুবিয়ে দেওয়া হয়। এই তড়িৎ-বিশ্লেষ্যে ইলেকট্রোড ধাতুর আয়ন থাকে। উদাহরণস্বরূপ,

$$\underset{(a_{Zn}=a_1)}{Zn(Hg)} \quad \underset{(a_{Zn^{2+}})}{ZnSO_4} \text{ (জলীয়) } \Big| \underset{(a_{Zn}=a_2)}{Zn(Hg)}$$

এইপ্রকার সেলের E.M.F. সম্পূর্ণত দুটি অ্যামালগামের সক্রিয়তার উপর নির্ভরশীল হওয়ায়, একে **ইলেকট্রোড-গাঢ়তা সেল** (electrode concentration cell) বলা যায়।

উপরোক্ত অ্যামালগাম সেলে বিক্রিয়া ঘটে নিম্নরূপ :

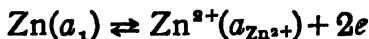
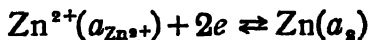
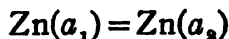
বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে দুই ফ্যারাডের জন্য

$$Zn(a_1) \rightleftharpoons Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})+2e$$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে দুই ফ্যারাডের জন্য

$$Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})+2e \rightleftharpoons Zn(a_2)$$

দুই ফ্যারাডের জন্য মোট সেল-বিক্রিয়া

$$Zn(a_1)=Zn(a_2)$$

এই বিক্রিয়া থেকে দেখা যাচ্ছে যে এই সেলে নীট কোন বিক্রিয়া হয় না। স্থানান্তরণ ঘটে এক গ্রাম অণু Zn-এর বাঁ-হাতি থেকে ডানহাতি ইলেকট্রোডে। এই স্থানান্তরণের জন্য গিব্‌স্-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G=(\mu_{Zn})_2-(\mu_{Zn})_1=\mu^{\circ}_{Zn}+RT\,lna_2-\mu^{\circ}_{Zn}-RT\,lna_1$$

$$=RT\ ln\frac{a_2}{a_1}\text{।}$$

সেলের E.M.F. E হলে, $\Delta G = -2FE$। সুতরাং

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \cdots \quad (13)$$

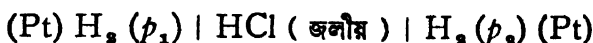
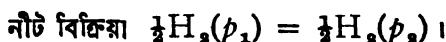
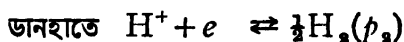
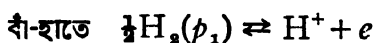
অ্যামালগাম সেলের ন্যায় আর একপ্রকার সেল আছে—তারা হল গ্যাস-গাঢ়ত্ব সেল (gas concentration cells)। যেমন দুটি ভিন্ন চাপে হাইড্রোজেন গ্যাস রেখে দুটি ইলেকট্রোড তৈরী করা হল, একই তড়িৎ-বিশ্লেষ্য HCl।

$$(Pt)\ H_2\ (p_1)\ |\ HCl\ (\text{জলীয়})\ |\ H_2\ (p_2)\ (Pt)$$

এক ফ্যারাডের জন্য বিক্রিয়া

$$\text{বাঁ-হাতে} \quad \tfrac{1}{2}H_2(p_1) \rightleftharpoons H^+ + e$$

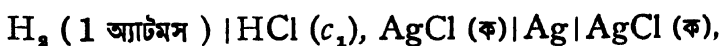
$$\text{ডানহাতে} \quad H^+ + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(p_2)$$

$$\text{নীট বিক্রিয়া} \quad \tfrac{1}{2}H_2(p_1) = \tfrac{1}{2}H_2(p_2)\text{।}$$

হাইড্রোজেনকে আদর্শ গ্যাস এবং সক্রিয়তা ও চাপ সমান ধরে নিয়ে সহজেই দেখানো যায় যে এই সেলের E.M.F. (E) হবে,

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

অ্যামালগাম বা গ্যাস-গাঢ়ত্ব সেলে কেবলমাত্র একটি তড়িৎ-বিশ্লেষ্য ব্যবহৃত হয়। এক্ষেত্রে তরল-তরল সংযোগ ঘটে না।

সক্রিয়তা গুণাংক নির্ণয় (Determination of activity coefficients)**:** একটি বহনবর্জিত গাঢ়তা সেল ধরা যাক—

$$H_2\ (1\ \text{অ্যাটমস})\ |\ HCl\ (c_1),\ AgCl\ (\text{ক})\ |\ Ag\ |\ AgCl\ (\text{ক}),\ HCl\ (c_2)\ |\ H_2\ (1\ \text{অ্যাটমস})$$

এই সেলটি দুটি সেলের যোগফল, দ্বিতীয়টি প্রথমটির বিপরীত। যদি প্রথমটির E.M.F. E_1 এবং দ্বিতীয়টির E.M.F. $-E_2$ (বিপরীতভাবে লেখা থাকায় $-$ চিহ্ন) হয়, তাহলে সমগ্র সেলের E.M.F. হবে $E_1 - E_2$। E_1 এবং E_2 যথাক্রমে সক্রিয়তা a_1 এবং a_2 দ্বারা নির্ণীত হয়।

$$E_1 - E_2 = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (14)$$

সক্রিয়তা a_2 যদি 1 হয়, E_2-এর পরিবর্তে E° লেখা যাবে। E° হল অর্ধ সেলের E.M.F. যখন সক্রিয়তা 1। এই অবস্থায় E_1 এবং a_1-এর পরিবর্তে যথাক্রমে E এবং a লিখে (14) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$E - E^\circ = -\frac{2RT}{F} \ln a \quad \cdots \quad (15)$$

যদি a সক্রিয়তাবিশিষ্ট দ্রবণের মোল্যাল গাঢ়ত্ব m এবং গড় সক্রিয়তা গুণাংক γ হয়, তাহলে $\gamma = a/m$ হবে। (15) নং সমীকরণের উভয়দিকে $\frac{2RT}{F} \ln m$ যোগ করে পাওয়া যায়,

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m - E^\circ = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{a}{m} = -\frac{2RT}{F} \ln \gamma \quad \cdots \quad (16)$$

$25^\circ C$ উষ্ণতায় $2{\cdot}303\, RT/F = 0{\cdot}059$ হওয়ায়,

$$E + 0{\cdot}118 \log m - E^\circ = -0.118 \log \gamma \quad \cdots \quad (17)$$

E এবং m পরিমাপযোগ্য রাশি। E°-এর মান জানতে পারলে γ নির্ণয় করা যাবে। E° হল একক সক্রিয়তায় অর্ধ সেলের E.M.F.। অতিলঘু দ্রবণে অর্থাৎ $m \to 0$ অবস্থায় $\gamma = 1$ হয়। সেই অবস্থায় $E^\circ = E + 0{\cdot}118 \log m$ হবে। সাধারণত $E + 0{\cdot}118 \log m$-এর পরীক্ষালব্ধ মান $\sqrt{m}$-এর বিপরীতে স্থাপন করে লেখচিত্র অঙ্কন করা হয়। এই লেখকে $\sqrt{m} = 0$ পর্যন্ত বর্ধিত করে যে ছেদক পাওয়া যায় তার থেকে E° নির্ণয় করা হয়। ছেদকের দৈর্ঘ্যই E°-এর মান।

বহনসমন্বিত গাঢ়তা সেল (Concentration cells with transference)**ঃ** নিচের সেলটি ধরা যাক ঃ

H_2 (1 অ্যাটমস) | HCl (c_1) : HCl (c_2) | H_2 (1 অ্যাটমস)

c_1 এবং c_2 দুটি HCl দ্রবণের মোলার গাঢ়ত্ব নির্দেশক। এই দুই দ্রবণের মধ্যে এক সচ্ছিদ্র পার্টিশন থাকে। এইভাবে দুটি দ্রবণের মধ্যে একটি সরাসরি সংযোগ প্রতিষ্ঠিত হয়। তড়িৎপ্রবাহ চলার সময়ে সাধারণ সেলবিক্রিয়া ছাড়াও তড়িৎ-বহনের নিমিত্ত তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের স্থানান্তরণ ঘটে। এর ফলে অতিরিক্ত যে E.M.F. পাওয়া যায়, তাকে **তরল-সংযোগ বিভব** (liquid

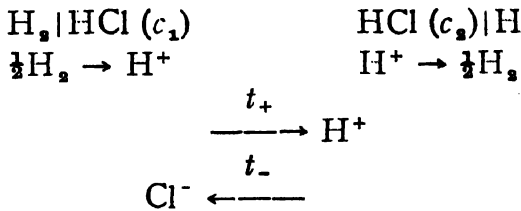
junction potential) বলা হয়। এই সেলের E.M.F.-সমীকরণ নির্ণয়ের জন্য বিভিন্ন স্থানান্তরণ নিচের মত হিসাব করা হয়।

এক ফ্যারাডে তাড়িতের জন্য বাঁ-দিকে এক গ্রাম আয়ন H^+ তৈরী হবে এবং ডানদিকে এক গ্রাম আয়ন H^+ হাইড্রোজেন গ্যাসে পরিণত হবে। t_+ এবং t_- যথাক্রমে H^+ এবং Cl^- আয়নের বহনাংক হলে, বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে t_+ গ্রাম আয়ন H^+ এবং ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে t_- গ্রাম আয়ন Cl^- স্থানান্তরিত হবে। ফলে বাঁ-দিকে H^+ আয়নের নীট উৎপাদন হবে $(1-t_+)$ বা t_- গ্রাম আয়ন। তাহলে H^+ আয়নের নীট স্থানান্তরণ হল ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে t_- গ্রাম আয়ন। ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে স্থানান্তরিত Cl^- আয়নের পরিমাণও t_- গ্রাম আয়ন। অর্থাৎ এক ফ্যারাডে তড়িৎপ্রবাহের ফলস্বরূপ t_- গ্রাম অণু HCl ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে স্থানান্তরিত হবে।

$$H_2 | HCl\ (c_1) \qquad\qquad HCl\ (c_2) | H$$

$$\tfrac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ \qquad\qquad H^+ \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2$$

$$\xrightarrow{t_+} H^+$$

$$Cl^- \xleftarrow{t_-}$$

আয়নসমূহের স্থানান্তরণের ফলে সেলের গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G = t_-[(\mu_{H^+})_1 - (\mu_{H^+})_2] + t_-[(\mu_{Cl^-})_1 - (\mu_{Cl^-})_2] \quad \cdots \quad (18)$$

μ-সমূহ অন্তপ্রত্যয়ে উল্লেখিত পদার্থসমূহের রাসায়নিক বিভব। সক্রিয়তাকে a দ্বারা চিহ্নিত করে এবং $\mu = \mu^\circ + RT ln a$ মনে রেখে উপরের সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta G = t_- RT ln \frac{(a_{H^+})_1 (a_{Cl^-})_1}{(a_{H^+})_2 (a_{Cl^-})_2} \quad \cdots \quad (19)$$

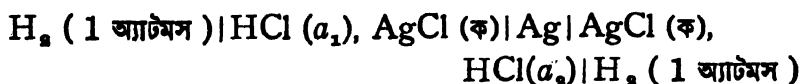
গড় সক্রিয়তা a হলে, $a^2 = (a_{H^+})(a_{Cl^-})$,

$$\therefore \quad \Delta G = 2t - RT ln \frac{a_1}{a_2} \quad \cdots \quad (20)$$

অন্তপ্রত্যয় 1 ও 2 বাঁ-দিক ও ডানদিকের দ্রবণ নির্দেশক। সেলের E.M.F. E_t হলে, $\Delta G = -FE_t$। সুতরাং

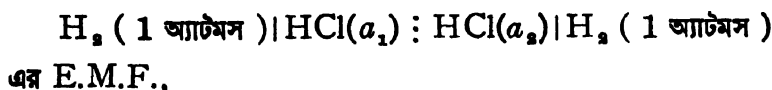
$$E_t = 2t_- \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (21)$$

বহনাংক নির্ণয় (Determination of transport number) : যে আয়নের বহনাংক নির্ণয় করতে হবে সেই আয়নের সম্পর্কে প্রতিবর্তী ইলেকট্রোড দ্বারা সেল গঠন করতে হবে। প্রথমে বহনবর্জিত সেল গঠন করে তার E.M.F., E, মাপতে হবে, তারপর ঐ সেলকেই বহনসমন্বিত করে E.M.F., E_t, মাপতে হবে। E এবং E_t-এর মান থেকে বহনাংক t_+ বা t_- নির্ণয় করা যাবে। উদাহরণস্বরূপ, বহনবর্জিত সেল

H_2 (1 অ্যাটমস) | HCl (a_1), AgCl (ক) | Ag | AgCl (ক),
HCl(a_2) | H_2 (1 অ্যাটমস)

এর E.M.F., $E=\dfrac{2RT}{F}\ ln\ \dfrac{a_2}{a_1}$।

এই সেলের AgCl (ক) | Ag | AgCl (ক) এককটি সরিয়ে দিলে বহন-সমন্বিত সেল পাওয়া যাবে,

H_2 (1 অ্যাটমস) | HCl(a_1) ⋮ HCl(a_2) | H_2 (1 অ্যাটমস)

এর E.M.F.,

$$E_t=2t_-\ \frac{RT}{F}\ ln\ \frac{a_2}{a_1}\text{।}$$

এখন $t_-=E_t/E$ এবং $t_+=1-t_-$।

সুতরাং H^+ ও Cl^- উভয়ের বহনাংকই নির্ণয় করা যাবে।

বহনাংক নির্ণয় করতে হলে যথোপযুক্ত সেল-দুটি প্রথমে তৈরী করে নিতে হবে এবং পৃথক পৃথক ভাবে তাদের E.M.F. নির্ণয় করতে হবে।

তরলসংযোগ বিভব (Liquid junction potential) : পূর্বেই উল্লেখ করা হয়েছে যে, কোন সেলের অভ্যন্তরে ঋণাত্মক ও ধনাত্মক তড়িৎ-দ্বারের তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের দ্রবণদ্বয়ের মধ্যে কোনরূপ সাক্ষাৎ সংযোগ থাকলে বহনজনিত কারণে ঐ তরল-তরল সংযোগহেতু যে E.M.F.-এর উদ্ভব হয়, তাকে **তরলসংযোগ বিভব** বলে। তরলসংযোগ বিভবের (E_L) জন্য নিম্নোক্ত উপায়ে একটি সমীকরণ নির্ণয় করা যায়। নিম্নোক্ত সংযোগটি ধরা যাক :

	KCl (জলীয়)	⋮	KCl (জলীয়)
মোলার গাঢ়ত্ব	c_1		c_2
গড় সক্রিয়তা	a_1		a_2

এক ক্যারাডে তড়িৎ প্রবাহিত হলে কেবলমাত্র বহনজনিত কারণে t_+ গ্রাম আয়ন K^+ বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে এবং t_- গ্রাম আয়ন Cl^- ডানদিক থেকে বাঁ-দিকে স্থানান্তরিত হবে। t_+ ও t_- যথাক্রমে K^+ ও Cl^- আয়নের বহনাংক। এই স্থানান্তরণের ফলে গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে নিচের মত :

$$\Delta G = t_+[(\mu_{K^+})_2 - (\mu_{K^+})_1] + t_-[(\mu_{Cl^-})_1 - (\mu_{Cl^-})_2] \quad \cdots \quad (22)$$

μ হল অন্তপ্রত্যয় দ্বারা নির্দেশিত পদার্থের রাসায়নিক বিভব। (22) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$\Delta G = t_+ RT ln \frac{(a_{K^+})_2}{(a_{K^+})_1} + t_- RT ln \frac{(a_{Cl^-})_1}{(a_{Cl^-})_2} \quad (23)$$

যেহেতু $\Delta G = -FE_L$, অতএব

$$E_L = -t_+ \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{K^+})_2}{(a_{K^+})_1} + t_- \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1} \quad \cdots \quad (24)$$

$$= -t_+ \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{K^+})_2}{(a_{K^+})_1} + (1-t_+) \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1}$$

$$= -t_+ \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{K^+})_2 (a_{Cl^-})_2}{(a_{K^+})_1 (a_{Cl^-})_1} + \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{Cl^-})_2}{(a_{Cl^-})_1}$$

a_{Cl^-} -কে গড় সক্রিয়তা a-এর সমান ধরে নিলে,

$$E_L = -2t_+ \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$= (1-2t_+) \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (25)$$

$$= (t_- - t_+) \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (26)$$

তরলসংযোগ বিভব ধনাত্মক অথবা ঋণাত্মক হবে তা নির্ভর করবে অ্যানায়ন ও ক্যাটায়নের বহনাংকের আপেক্ষিক মানের উপর।

সেলের তরলসংযোগ নিরসন (Elimination of liquid junction) : তরল-তরল সংযোগ না থাকলে তরলসংযোগ বিভবের উদ্ভব হয় না। এইজন্য দুটি ইলেকট্রোডকে সরাসরি সংযুক্ত না করে সেতু

দ্বারা তাদের সংযুক্ত করা হয়। এই সেতু আধা-কঠিন জেলি-জাতীয় পদার্থ দ্বারা তৈরী হয়। পরীক্ষাগারে সাধারণত অ্যাগার-অ্যাগার (agar-agar)-এর জলীয় দ্রবণ ব্যবহার করা হয়। উষ্ণ অবস্থায় এই দ্রবণ তরল থাকে, কিন্তু ঠাণ্ডা হলেই জমে জেলির মত হয়ে যায়। এই জেলি-জাতীয় পদার্থগুলি তড়িৎপরিবাহী না হওয়ায় এদের দ্রবণে কিছু পরিমাণ লবণ, যেমন KCl, NH_4Cl, NH_4NO_3 প্রভৃতি যোগ করা হয়। এর ফলে আধাকঠিন অবস্থাতেও এই জেলি পরিবাহী হয়। দু'বার সমকোণে বাঁকানো কাচনলে জেলির উষ্ণ তরল দ্রবণ ঢেলে ঠাণ্ডা করা হয়। লক্ষণীয়, কাচনলের অভ্যন্তরে কোন বুদ্‌বুদ্‌ না থাকে। এবার এই নলের দুটি প্রান্ত দুটি ইলেকট্রোডের দ্রবণে প্রবেশ করানো হয়। এই অবস্থায় E.M.F. মাপলে সেই E.M.F. হবে বহনবর্জিত সেলের E.M.F.। সাধারণত সিলভার লবণের দ্রবণের ক্ষেত্রে সেতুতে নাইট্রেট লবণ যোগ করা হয়, অন্যথায় সিলভার আয়ন ও ক্লোরাইড আয়নের মধ্যে বিক্রিয়ার ফলে অদ্রবণীয় AgCl গঠিত হবে। সেতুর মধ্যে লবণ থাকায় এ ধরনের সেতুকে **লবণসেতু** (salt bridge) বলা হয়। KCl বা NH_4NO_3-এর সম্পৃক্ত দ্রবণের সাহায্যেও লবণসেতু তৈরী করা যায়। সেতুর মধ্যে উপস্থিত ক্যাটায়ন এবং অ্যানায়নের (K^+ ও Cl^- বা NH_4^+ এবং NO_3^-) বেগ প্রায় সমান হওয়ায় উভয় আয়ন বিপরীত দিকের দুটি দ্রবণে একই হারে ব্যাপনিত হয়। এর ফলে তরলসংযোগ প্রভাব সম্পূর্ণ বিদূরিত হয়।

তরলসংযোগ বিভব নির্ণয় (Determination of liquid junction potential): একই সেলের বহনবর্জিত (তরলসংযোগ বর্জিত) অবস্থায় E.M.F. E, বহনসমন্বিত অবস্থায় E.M.F. E_t এবং তরলসংযোগ বিভব E_L হলে,

$$E_t = E + E_L$$

$$\text{বা} \quad E_L = E_t - E \qquad \cdots \qquad (27)$$

E_t এবং E পরিমাণযোগ্য হওয়ায় E_L নির্ণয় করা যাবে।

প্রমাণ বিভব (Standard potentials): সেলবিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী পদার্থসমূহের প্রত্যেকের সক্রিয়তা 1 হলে, যে E.M.F. পাওয়া যায়, তাকে ঐ সেলের **প্রমাণ তড়িচ্চালক বল** (standard E.M.F.) বলা হয় এবং এই E.M.F.-কে E° দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

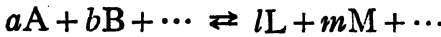
একই অবস্থায় সেলবিক্রিয়ার গিব্‌স্‌-বিভবের পরিবর্তনকে প্রমাণ গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তন (ΔG°) বলা হয়। যদি সেলবিক্রিয়া সংঘটনের জন্য n ফ্যারাডে তড়িতের প্রয়োজন হয়, তাহলে $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ হবে। আবার বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ থেকে আমরা জানি যে

$$-\Delta G^\circ = RT\ln K \qquad \cdots \qquad (28)$$

K সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক। সুতরাং

$$nFE^\circ = RT\ln K \qquad \cdots \qquad (29)$$

a যদি সক্রিয়তা নির্দেশক হয় এবং n ফ্যারাডের জন্য সেলবিক্রিয়া যদি হয়,

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \rightleftharpoons l\mathrm{L} + m\mathrm{M} + \cdots$$

তাহলে বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ অনুসারে গিব্‌স্‌-বিভব পরিবর্তন (ΔG) হবে নিচের মত ঃ

$$-\Delta G = RT\ln K - RT\ln \frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l} a_{\mathrm{M}}{}^{m} \cdots}{a_{\mathrm{A}}{}^{a} a_{\mathrm{B}}{}^{b} \cdots}$$

বা $$nFE = nFE^\circ - RT\ln \frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l} a_{\mathrm{M}}{}^{m} \cdots}{a_{\mathrm{A}}{}^{a} a_{\mathrm{B}}{}^{b} \cdots}$$

অর্থাৎ $$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\mathrm{L}}{}^{l} a_{\mathrm{M}}{}^{m} \cdots}{a_{\mathrm{A}}{}^{a} a_{\mathrm{B}}{}^{b} \cdots} \qquad \cdots \qquad (30)$$

(30) নং সমীকরণ যে কোন সেলের E.M.F.-এর জন্য সাধারণ সমীকরণ। $a_{\mathrm{L}}, a_{\mathrm{M}}, a_{\mathrm{A}}, a_{\mathrm{B}}, \cdots$ প্রভৃতি L, M, A, B, ⋯ প্রভৃতি পদার্থের অবাধ সক্রিয়তা।

সেলের প্রমাণ E.M.F., E°, সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের সংগে সম্পর্কিত। সাম্যধ্রুবক অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকদ্বয়ের অনুপাত, অর্থাৎ $\ln K$ অভ্যগ্র ও প্রত্যগ্র বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকদ্বয়ের লগারিদ্‌মের বিয়োগফল ($\ln K = \ln k_1 - \ln k_2$)। এই কারণে E°-কেও দুটি রাশির বিয়োগফল হিসাবে দেখানো যায়, অর্থাৎ $E^\circ = E_1{}^\circ - E_2{}^\circ$। $E_1{}^\circ$ এবং $E_2{}^\circ$ যথাক্রমে বাঁ-হাতি ও ডানহাতি ইলেকট্রোডদ্বয়ের বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যসূচক হবে। পৃথক ইলেকট্রোড-বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে (30) নং সমীকরণের সক্রিয়তা ভগ্নাংশকেও দু'ভাগে ভাগ করে নেওয়া যায়। সুতরাং

$$E=\left(E_1^\circ-\frac{RT}{nF}\ \Sigma\, ln a_1^{n_1}\right)$$
$$-\left(E_2^\circ-\frac{RT}{nF}\ \Sigma\, ln a_2^{n_2}\right)\quad\cdots\quad(31)$$

a_1 এবং a_2 দুটি ইলেকট্রোডের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রয়োজ্য সক্রিয়তা রাশিসমূহ, n_1 এবং n_2 বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী পদার্থের অণু বা আয়নসংখ্যা।

সেলের মোট E.M.F. E-কেও দুটি ইলেকট্রোডের জন্য দু'ভাগে ভাগ করা যায়, অর্থাৎ $E=E_1-E_2$। E_1 এবং E_2 (31) নং সমীকরণের বন্ধনীতে আবদ্ধ রাশিদ্বয়ের সংগে অভিন্ন হওয়ায়, সাধারণ ক্ষেত্রে যে কোন ইলেকট্রোডের ক্ষেত্রে

$$E_i=E_i^\circ-\frac{RT}{nF}\Sigma\, ln a_i^{n_i}\quad\cdots\quad(32)$$

E_i হল ইলেকট্রোডের বিভব, E_i° তার প্রমাণ বিভব, a_i বিক্রিয়ায় অংশ-গ্রহণকারী পদার্থসমূহের সক্রিয়তা এবং n_i ঐসকল পদার্থের অণুসংখ্যা বা আয়নসংখ্যা। স্পষ্টতই যখন ইলেকট্রোড-বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী পদার্থসমূহের প্রত্যেকের সক্রিয়তা 1 হয়, তখন $E_i=E_i^\circ$।

উদাহরণ: H_2 (1 অ্যাটমস) । HCl (c) AgCl (ক) । Ag সেলটির E.M.F. এবং এর ইলেকট্রোডদ্বয়ের বিভবের সমীকরণ নির্ণয় কর।

সেল বিক্রিয়া : $\frac{1}{2}H_2$ + AgCl (ক) = $H^+ + Cl^-$ + Ag (ক)
(এক ফ্যারাডের জন্য)

কঠিন পদার্থের সক্রিয়তাকে 1 ধরা হয় এবং আদর্শ ক্ষেত্রে H_2 গ্যাসের সক্রিয়তার পরিবর্তে আংশিক চাপ ব্যবহার করা চলে। সুতরাং

$$E=E^\circ-\frac{RT}{F}\, ln\,\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$
$$=E^\circ-\frac{RT}{F}\, ln\, a_{H^+}a_{Cl^-}\ (\because\ p_{H_2}=1)$$
$$(33)$$

আবার $E=(E^\circ_{H_2,H^+}-E^\circ_{Ag,AgCl,Cl^-})-\frac{RT}{F}\, ln\,\frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$

$a_{Ag}\, a_{Cl^-}$

$$=\left(E^{\circ}_{H_2, H^+} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}\right) - \left(E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} a_{Cl^-}}\right) \quad \cdots \quad (34)$$

সুতরাং পৃথক ইলেকট্রোড-বিভব হবে,

$$E_{H_2, H^+} = E^{\circ}_{H_2, H^+} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= E^{\circ}_{H_2, H^+} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_H}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$= E^{\circ}_{H_2, H^+} - \frac{RT}{F} ln\, a_{H^+} \quad \cdots \quad (35)$$

এবং $E_{Ag, AgCl, Cl^-} = E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}\, a_{Cl^-}}$

$$= E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} - \frac{RT}{F} ln \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

$$= E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} + \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl^-} \quad \cdots \quad (36)$$

সাধারণভাবে ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হয়,

বিজারিত অবস্থা $\rightleftharpoons$ জারিত অবস্থা $+ ne$

সুতরাং ইলেকট্রোডের বিভব E হবে,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln \frac{[\text{জারিত অবস্থা}]}{[\text{বিজারিত অবস্থা}]} \quad \cdots \quad (37)$$

[ ] সক্রিয়তা নির্দেশক। উদাহরণস্বরূপ,

(i) $M | M^{n+}$ ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হল $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$

$$\therefore \quad E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad \cdots \quad (38)$$

M যদি কঠিন হয়, $a_M = 1$ হবে। সেক্ষেত্রে

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} ln\, a_{M^{n+}} \quad \cdots \quad (39)$$

(*ii*) $Hg|Hg_2Cl_2$ (ক), Cl^- ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হল এক ফ্যারাডের জন্য

$$Hg + Cl^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} Hg_2Cl_2 \text{ (ক)} + e$$

$$\therefore \quad E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{Hg} a_{Cl^-}}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Hg}\, a_{Cl^-}$$

বিশুদ্ধ তরলের সক্রিয়তাকেও 1 ধরা হয়। সুতরাং

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad \cdots \quad \cdots \quad (40)$$

(*iii*) (Pt) Sn^{2+} | Sn^{4+} ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হল,

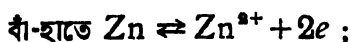
$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$

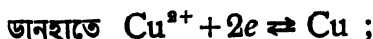
$$\therefore \quad E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \quad \cdots \quad \cdots \quad (41)$$

$2{\cdot}303RT/F$ রাশিটির মান $25^\circ C$ $(298^\circ K)$ উষ্ণতায় প্রায়শ প্রয়োজন হয়। এজন্য নিচে এই মান হিসাব করা হল। $F = 96500$ কুলম্ব হওয়ায় R-এর মান ধরতে হবে ভোল্টকুলম্ব, অর্থাৎ জুল এককে ($= 8{\cdot}314$ জুল)। রাশিটির একক হবে ভোল্ট।

$$\frac{2{\cdot}303RT}{F} = \frac{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}314 \times 298}{96500} = 0{\cdot}059 \text{ ভোল্ট।}$$

ইলেকট্রোড-বিভব থেকে সেলের E.M.F. নির্ণয় : (*i*) ড্যানিয়েল সেলের ক্ষেত্রে [Zn | $ZnSO_4$ জলীয় ⋮ $CuSO_4$ জলীয় | Cu] ইলেকট্রোড-বিক্রিয়া হবে,

বাঁ-হাতে $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$;

$$E_{Zn, Zn^{2+}} = E^\circ_{Zn, Zn^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}}$$

ডানহাতে $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$;

$$-E_{Cu, Cu^{2+}} = -E^\circ_{Cu, Cu^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

সেলের E.M.F.

$$E = E_{Zn, Zn^{2+}} - E_{Cu, Cu^{2+}}$$

$$= (E^{\circ}_{Zn, Zn^{2+}} - E^{\circ}_{Cu, Cu^{2+}}) - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= E^{\circ} - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} ।$$

$25^{\circ}C$ উষ্ণতায় $E = E^{\circ} - \frac{0{\cdot}059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}$ ।

(*ii*) Ag | AgCl (ক), KCl (জলীয়), Hg_2Cl_2 (ক) | Hg সেলের ক্ষেত্রে দুটি ইলেকট্রোডের বিভব হল,

$$E_{Ag, AgCl, Cl^-} = E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} + \frac{RT}{F} ln\ a_{Cl^-}$$

এবং $-E_{Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-} = -E^{\circ}_{Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-} - \frac{RT}{F} ln\ a_{Cl^-}$

∴ সেলের E.M.F.

$$E = E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} - E^{\circ}_{Hg, Hg_2Cl_2, Cl^-}$$

$$= E^{\circ} = \text{ধ্রুবক} ।$$

সেলবিক্রিয়া : $Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = AgCl + Hg$ হওয়ায় এবং বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী কঠিন ও তরল পদার্থসমূহের প্রত্যেকের সক্রিয়তা 1 হওয়ায়, এই সেলের E.M.F. ধ্রুবক হয়।

(*iii*) Zn | $ZnCl_2$ (জলীয়), HCl (জলীয়), AgCl (ক) | Ag সেলের ক্ষেত্রে

$$E = E^{\circ}_{Zn, Zn^{2+}} - E^{\circ}_{Ag, AgCl, Cl^-} - \frac{RT}{2F} ln\ a_{Zn^{2+}} - \frac{RT}{F} ln\ a_{Cl^-}$$

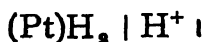
$$= E^{\circ} - \frac{RT}{2F} ln\ a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^{2}$$

সেলবিক্রিয়া : $Zn + 2AgCl = Zn^{2+} + 2Ag + 2Cl^-$ ।

Zn, AgCl এবং Ag কঠিন হওয়ায় তাদের প্রত্যেকের সক্রিয়তা 1 ।

সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে **সেলের ইলেকট্রোডদ্বয়ের বিভবের বীজগাণিতিক সমষ্টিই হবে সেলের E.M.F.।**

হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড : হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড হল :

$$(Pt)H_2 \mid H^+ ।$$

ইলেকট্রোড বিক্রিয়া : $\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + e$ ।

$$\therefore \quad E_{H_2,\, H^+} = E^\circ_{H_2,\, H^+} - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}^{1/2}}$$

E.M.F. স্কেলের প্রমাণ হিসাবে হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভবের ($E^\circ_{H_2, H^+}$) মান শূন্য ধরা হয়। হাইড্রোজেন গ্যাসের আদর্শ আচরণ ধরে,

$$E_{H_2, H^+} = -\frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

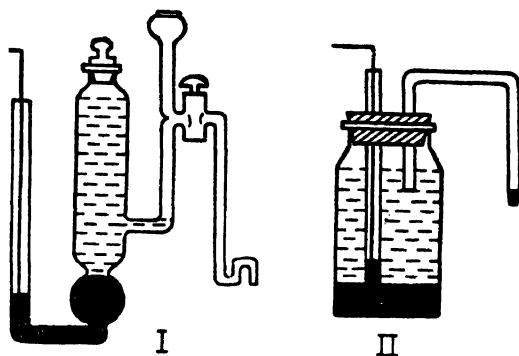
হাইড্রোজেন গ্যাস যদি 1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে থাকে, তাহলে

$$E_{H_2,H^+} = -\frac{RT}{F} ln a_{H^+} = -\frac{2{\cdot}303RT}{F} \log a_{H^+}$$

$$= \frac{2{\cdot}303RT}{F} pH \quad [\because \quad -\log a_{H^+} = pH] \qquad \cdots \quad (42)$$

$25°C$ উষ্ণতায়, $E_{H_2,H^+} = 0{\cdot}059pH \qquad \cdots \quad (43)$

রেফারেন্স ইলেকট্রোড (Reference electrodes) **:**
1. **ক্যালোমেল ইলেকট্রোড** (The calomel electrodes) **:** নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন ইলেকট্রোডের বিভব মাপতে হলে সেই ইলেকট্রোডকে একটি প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের সংগে সমন্বিত করে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. মাপতে হয়। কিন্তু হাইড্রোজেন গ্যাস ইলেকট্রোড তৈরী করা এবং সেলের তরলসংযোগ নিরসন করা পরিশ্রমসাধ্য কাজ হওয়ায়, অপর কয়েকটি রেফারেন্স ইলেকট্রোড ব্যবহার করা হয়। হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড ক্রমে এইসকল রেফারেন্স ইলেকট্রোডের বিভব নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আগে থেকেই নির্ণয় করা থাকে। এই ধরনের রেফারেন্স ইলেকট্রোডের মধ্যে সর্বাধিক ব্যবহৃত হয় ক্যালোমেল ইলেকট্রোড। এই ইলেকট্রোডটি দ্বিতীয় প্রকারের।

এতে থাকে $Hg \mid Hg_2Cl_2$ (ক) KCl (জলীয়)। KCl দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর ভিত্তি করে তিন ধরনের ক্যালোমেল ইলেকট্রোড তৈরী করা যায়। এগুলি হল সম্পৃক্ত ক্যালোমেল ইলেকট্রোড, নর্ম্যাল ক্যালোমেল ইলেকট্রোড এবং ডেসি-নর্ম্যাল ক্যালোমেল ইলেকট্রোড। Ag, AgCl (ক), Cl^- ইলেকট্রোডের সংগে সংযুক্ত করে এবং প্রমাণ বিভব মান ব্যবহার করে $25°C$ উষ্ণতায় এই তিন ধরনের ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিভবের নিম্নরূপ মান পাওয়া যায়। মান ভোল্টে দেওয়া হল। t = উষ্ণতা $°C$।

চিত্র 9·3. দুই প্রকারের ক্যালোমেল ইলেকট্রোড

$Hg \mid Hg_2Cl_2$ (ক), $0{\cdot}1N$ KCl $\quad -0{\cdot}3338+0{\cdot}00007(t-25)$

$Hg \mid Hg_2Cl_2$ (ক), $1{\cdot}0N$ KCl $\quad -0{\cdot}2800+0{\cdot}00024(t-25)$

$Hg \mid Hg_2Cl_2$ (ক), সম্পৃক্ত KCl $\quad -0{\cdot}2415+0{\cdot}00076(t-25)$

এর মধ্যে উষ্ণতা গুণাংক সবচেয়ে কম ডেসি-নর্ম্যাল ইলেকট্রোডের। সূক্ষ্ম পরিমাপের ক্ষেত্রে এই ইলেকট্রোড ব্যবহার করা হয়। কিন্তু সম্পৃক্ত ইলেকট্রোড তৈরী করা সহজ এবং সম্পৃক্ত KCl-সেতু ব্যবহার করে তরল-সংযোগ নিরসন করা সম্ভব হয় বলে সম্পৃক্ত ক্যালোমেল ইলেকট্রোডই বহুল ব্যবহৃত হয়।

ক্যালোমেল ইলেকট্রোড তৈরীর জন্য বিভিন্ন আকৃতির পাত্র ব্যবহৃত হয়ে থাকে। সবক্ষেত্রেই লক্ষ্য রাখা হয় যাতে বাইরে থেকে কোন তাড়িৎ-বিশ্লেষ্য

KCl দ্রবণে এসে না পড়তে পারে। ব্যবহৃত মার্কারী ও মারকিউরাস ক্লোরাইড বিশুদ্ধ হওয়া প্রয়োজন। মারকিউরাস ক্লোরাইডে মারকিউরিক বা ব্রোমাইড লবণ অশুদ্ধি হিসাবে থাকলে চলবে না। উপরন্তু মারকিউরাস ক্লোরাইড সূক্ষ্মবিভাজিত না হওয়া ভালো। পাত্রের তলায় সামান্য পরিমাণ মার্কারী রাখা হয়। তার উপরে রাখা হয় মার্কারী, মারকিউরাস ক্লোরাইড ও KCl দ্রবণের লেই এবং তারপর পুরো পাত্রটিকে KCl দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা হয়। পাত্রের দেয়ালের ভিতর দিয়ে প্রবেশ করানো প্লাটিনামের তারের সাহায্যে বৈদ্যুতিক সংযোগ স্থাপন করা হয়। কিভাবে অপর ইলেকট্রোডের সংগে সংযুক্ত করা হবে তা নির্ভর করে ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের আকৃতির উপরে। কখনও একটি পার্শ্বনলের সাহায্যে, আবার কখনও বা একটি সাইফন নলের সাহায্যে একে অপর ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করা হয়ে থাকে।

2. **সিলভার-সিলভার ক্লোরাইড ইলেকট্রোড** (Silver-silver chloride electrode): Ag|AgCl (ক), KCl (জলীয়): ইদানীং কালে এই ইলেকট্রোডটি বহুক্ষেত্রে ব্যবহৃত হচ্ছে। সাধারণত একটি ছোট প্লাটিনামের পাত বা কুণ্ডলীর উপরে সিলভারের প্রলেপন ঘটানো হয় আর্জেন্টোসায়ানাইডের তড়িৎ-বিশ্লেষণ ঘটিয়ে। তারপর HCl-এর তড়িৎ-বিশ্লেষণে একে অ্যানোড হিসাবে ব্যবহার করে প্রলেপিত সিলভারের একাংশকে সিলভার ক্লোরাইডে পরিণত করা হয়। এরপর একে যে কোন জ্ঞাত গাঢ়ত্বের ক্লোরাইড দ্রবণে ডুবিয়ে দেওয়া হয়। এই ইলেকট্রোডের E° মান লৈখিক পদ্ধতি অবলম্বন করে পাওয়া গেছে, $25^\circ C$ উষ্ণতায় $-0{\cdot}2224$ ভোল্ট।

3. **সালফেট ইলেকট্রোড** (Sulphate reference electrodes): সালফেট দ্রবণ নিয়ে পরীক্ষা-নিরীক্ষার জন্য নিম্নোক্ত ইলেকট্রোড দুটিকে রেফারেন্স ইলেকট্রোড হিসাবে ব্যবহার করা হয়ে থাকে। নিচে ভোল্টে প্রকাশিত $25^\circ C$ উষ্ণতায় এদের প্রমাণ বিভব দেওয়া হল:

$Pb(Hg)|PbSO_4$ (ক), $SO_4^{=}$ (জলীয়) $E^\circ = +0{\cdot}3505$ ভোল্ট

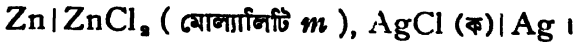
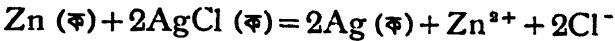
$Hg|Hg_2SO_4$ (ক), $SO_4^{=}$ (জলীয়) $E^\circ = -0{\cdot}6141$ ভোল্ট।

প্রমাণ বিভব নির্ণয়: নির্দিষ্ট ধাতু বা অধাতুর প্রমাণ ইলেকট্রোড বিভব নির্ণয় নির্ভর করে ঐ ধাতু বা অধাতুর প্রকৃতির উপর।

যদি ধাতুর এমন একটি ক্লোরাইড লবণ পাওয়া যায় যা দ্রবণে প্রায় সম্পূর্ণ বিয়োজিত হয়, তাহলে নিচের মত তরলসংযোগহীন একটি সেল তৈরী করা সম্ভব হয়।

$$Zn\,|\,ZnCl_2\text{ (মোল্যালিটি } m\text{)}, AgCl\text{ (ক)}\,|\,Ag\text{ ।}$$

2 ফ্যারাডের জন্য সেলবিক্রিয়া হবে,

$$Zn\text{ (ক)} + 2AgCl\text{ (ক)} = 2Ag\text{ (ক)} + Zn^{2+} + 2Cl^-$$

সেলের E.M.F. E হবে,

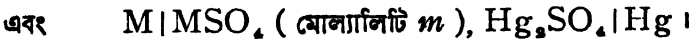
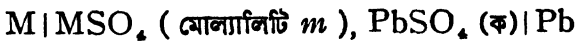
$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F}\,ln\,a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^{\,2} \qquad \cdots \qquad (44)$$

কঠিনের সক্রিয়তাসমূহকে 1 ধরা হয়েছে।

লৈখিক পদ্ধতিতে E° নির্ণয় করা হয় (বহনবর্জিত গাঢ়তা সেলের E.M.F. পরিমাপ দ্বারা সক্রিয়তা গুণাংক নির্ণয় দ্রষ্টব্য)। এই E° Zn, Zn^{2+} এবং Ag, AgCl, Cl^- ইলেকট্রোডদ্বয়ের E°-মানের পার্থক্য। 25°C উষ্ণতায় Ag, AgCl, Cl^--এর $E^\circ = -0{\cdot}2224$ ভোল্ট। এই মান ব্যবহার করে 25°C উষ্ণতায় Zn, Zn^{2+} ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভব E° নির্ণয় করা যাবে।

কপার, নিকেল, কোবাল্ট, জিংক প্রভৃতির প্রমাণ বিভব নির্ণয় করা যায় নিচের মত সেল ব্যবহার করে। নীতি মূলত উপরে বর্ণিত নীতির ন্যায়।

$$M\,|\,MSO_4\text{ (মোল্যালিটি } m\text{)}, PbSO_4\text{ (ক)}\,|\,Pb$$

এবং $$M\,|\,MSO_4\text{ (মোল্যালিটি } m\text{)}, Hg_2SO_4\,|\,Hg\text{ ।}$$

ক্ষারীয় ধাতুসমূহ জলের সংগে বিক্রিয়া ঘটায়। এইজন্য উপরোক্ত পদ্ধতিতে এই ধাতুসমূহের E° নির্ণয় করা যায় না। সাধারণত ক্ষারীয় ধাতুর অ্যামালগাম ব্যবহার করা হয়, কারণ এগুলি জলের সংগে ধীরগতিতে বিক্রিয়া ঘটায়। তা-ছাড়া ক্ষারীয় ধাতু নিয়ে অজলীয় মাধ্যমে পরীক্ষা করা হয়। এই দু'ধরনের পরিমাপের সাহায্যে ক্ষারীয় ধাতুর প্রমাণ বিভব নির্ণয় করা যায়। যেমন

$$Na\,|\,\text{ইথাইলঅ্যামিনে দ্রবীভূত } NaI\,|\,0{\cdot}206\%\ Na(Hg)$$

25°C উষ্ণতায় এই সেলের E.M.F. $+0{\cdot}8449$ ভোল্ট এবং এই E.M.F. NaI দ্রবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল নয়। উপরন্তু সেলবিক্রিয়াটি যেহেতু

কেবলমাত্র বাঁ-দিক থেকে ডানদিকে Na-এর স্থানান্তরণ, সেইজন্য এই E.M.F. দ্রাব বা দ্রাবকের প্রকৃতির উপরেও নির্ভরশীল নয়।

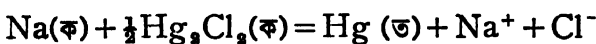
$25°C$ উষ্ণতায় নিম্নোক্ত সেলটির E.M.F. $+2.1582$ ভোল্ট।

0.206% Na(Hg) | NaCl (1.022*m*), Hg_2Cl_2 (ক) | Hg।

উপরোক্ত দুটি সেলের যোগফলে গঠিত (তাত্ত্বিক)

$$Na \mid NaCl\ (1.022m),\ Hg_2Cl_2(\text{ক}) \mid Hg$$

$25°C$ উষ্ণতায় সেলের E.M.F. হবে $+3.0031$ ভোল্ট। সেলবিক্রিয়া হল,

$$Na(\text{ক}) + \tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(\text{ক}) = Hg\ (\text{ত}) + Na^+ + Cl^-$$

(এক ফ্যারাডের জন্য)।

অতএব সেলের E.M.F., E হবে,

$$E = E° - \frac{RT}{F}\, ln\, a_{Na^+}\, a_{Cl^-}$$

$$= E° - 0.059 \log a^2,\ a = \text{গড় সক্রিয়তা}$$

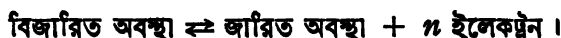
$$= E° - 0.118 \log m - 0.118 \log \gamma,$$

γ = গড় সক্রিয়তা গুণাংক।

NaCl দ্রবণের মোল্যালিটি $m = 1.022$। এই মোল্যালিটিতে গড় γ নির্ণয় করা হয় ভিন্নতর উপায়ে এবং সেই মান এক্ষেত্রে ব্যবহার করে $E°$ পাওয়া যায় $+2.9826$ ভোল্ট। NaCl-এর ঐ গাঢ়ত্বে ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের $E°$-মান -0.2680 হওয়ায়, $25°C$ উষ্ণতায় Na, Na^+ ইলেকট্রোডের $E°$-মান হবে $+2.7146$ ভোল্ট।

অন্যান্য বহু ধাতুর ক্ষেত্রে তরলসংযোগ-সমন্বিত সেল ব্যবহার করা হয়।

বিভিন্ন পদ্ধতিতে নির্ণীত প্রমাণ তড়িৎ-দ্বার বিভবের একটি তালিকা (1.9) নং তালিকায় দেওয়া হল। বর্ণিত ইলেকট্রোডসমূহের বিক্রিয়ার সাধারণ প্রকৃতি হল

বিজারিত অবস্থা ⇌ জারিত অবস্থা + *n* ইলেকট্রন।

এইজন্য এই বিভবকে **প্রমাণ জারণ বিভব** (standard oxidation potential) বলা হয়। বিপরীত বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, অর্থাৎ ইলেকট্রোডকে বিপরীতভাবে ব্যবহার করলে যে প্রমাণ বিভব পাওয়া যায়, তাকে **প্রমাণ বিজারণ বিভব** (stnadard reduction potential) বলা হয়। সুতরাং

প্রমাণ জারণ বিভব = −প্রমাণ বিজারণ বিভব।

প্রমাণ জারণ বিভব পদার্থের জারিত হবার প্রবণতা নির্দেশ করে। যার প্রমাণ জারণ বিভব যত বেশি তার পক্ষে জারিত হওয়া ততই সহজ, অর্থাৎ সেই পদার্থ ভালো বিজারক হিসাবে কাজ করে। বিপরীতভাবে যার প্রমাণ জারণ বিভব যত কম তার জারিত হবার প্রবণতা তত কম, অর্থাৎ তার বিজারিত হবার ক্ষমতা অপেক্ষাকৃত বেশি। এইজন্য কম প্রমাণ জারণ বিভববিশিষ্ট পদার্থসমূহ জারক হিসাবে কাজ করতে পারে। বস্তুতপক্ষে দুটি নির্দিষ্ট পদার্থের মধ্যে যখন বিক্রিয়া ঘটে তখন যার প্রমাণ জারণ বিভব অপেক্ষাকৃত বেশি সেই পদার্থ বিজারক হিসাবে এবং অপরটি জারক হিসাবে কাজ করে।

তালিকা 9·1. $25°C$ উষ্ণতায় প্রমাণ জারণ বিভব, $E°$

ইলেকট্রোড	বিক্রিয়া	E° ভোল্ট
Li, Li^+	$Li \rightarrow Li^+ + e$	+3·024
K, K^+	$K \rightarrow K^+ + e$	+2·924
Na, Na^+	$Na \rightarrow Na^+ + e$	+2·714
Zn, Zn^{2+}	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	+0·761
Fe, Fe^{2+}	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	+0·441
Cd, Cd^{2+}	$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e$	+0·402
Co, Co^{2+}	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e$	+0·283
Ni, Ni^{2+}	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$	+0·236
Sn, Sn^{2+}	$Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e$	+0·140
Pb, Pb^{2+}	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	+0·126
H_2, H^+	$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e$	±0·000
Cu, Cu^{2+}	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	−0·340
Ag, Ag^+	$Ag \rightarrow Ag^+ + e$	−0·799
Hg, Hg_2^{2+}	$Hg \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e$	−0·799
H_2, OH^-	$\frac{1}{2}H_2 + OH^- \rightarrow H_2O + e$	+0·828
O_2, OH^-	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e$	−0·401
Cl_2 (গ্যা), Cl^-	$Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e$	−1·358
Br_2 (ত), Br^-	$Br^- \rightarrow \frac{1}{2}Br_2 + e$	−1·066
I_2 (ক), I^-	$I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + e$	−0·536
$Ag, AgCl$ (ক), Cl^-	$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl$ (ক) $+ e$	−0·2224
$Ag, AgBr$ (ক), Br^-	$Ag + Br^- \rightarrow AgBr$ (ক) $+ e$	−0·0711
Ag, AgI (ক), I^-	$Ag + I^- \rightarrow AgI$ (ক) $+ e$	+0·1522
Hg, Hg_2Cl_2 (ক), Cl^-	$Hg + Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Hg_2Cl_2$ (ক) $+ e$	−0·2680
Hg, Hg_2SO_4 (ক), SO_4^{2-}	$2Hg + SO_4^{2-} \rightarrow Hg_2SO_4$(ক) $+ 2e$	−0·6141

ইলেকট্রোড বিভবের উৎপত্তির কারণ : ধাতুকে ধাতব আয়ন ও ইলেকট্রনের সমষ্টিরূপে গণ্য করা হয়ে থাকে। ধাতুকে জলে ডোবালে ধাতব পরা আয়ন কিছু পরিমাণে দ্রবণে চলে যায়। ফলে ধাতুপৃষ্ঠে ইলেকট্রনের আধিক্য ঘটে। আয়ন যে দ্রবীভূত হয় তার জন্য নার্নস্টের মতে 'দ্রবণ-টান' (solution tension) দায়ী। দ্রবণ টানের কোন ভৌত তাৎপর্য নেই, এটি একটি কল্পিত ধর্ম। ধাতুপৃষ্ঠে উপস্থিত অতিরিক্ত ইলেকট্রন দ্রবীভূত আয়নকে তড়িৎস্থৈতিক বল দ্বারা আকৃষ্ট করে রাখে। ফলে দ্রবীভূত পরা আয়নসমূহ ধাতুপৃষ্ঠের কাছাকাছি থাকে এবং একটি তড়িৎ-দ্বিস্তর (electrical double layer) সৃষ্ট হয়। অপরপক্ষে যদি কোন ধাতুকে তার আয়নসমন্বিত দ্রবণে রাখা হয়, তাহলে দ্রবণ থেকে পরা ধাতব আয়ন ধাতুপৃষ্ঠে সঞ্চিত হয়। এরূপ ঘটে অস্‌মোটিক চাপের ফলে। এর ফলে ধাতুপৃষ্ঠ পরা আধানযুক্ত হয়। দ্রবণের মধ্যস্থিত অপরা আধানসমূহ এই পরা ধাতুপৃষ্ঠের কাছাকাছি আসে পারস্পরিক আকর্ষণ-হেতু এবং একটি তড়িৎ-দ্বিস্তর সৃষ্ট হয়। পূর্বোক্ত বা এই তড়িৎ-দ্বিস্তরের বিভবই হল ইলেকট্রোডের বিভব।

ইলেকট্রোড ধাতুর পৃষ্ঠদেশে ও তার কাছাকাছি দ্রবণের মধ্যে যে তড়িৎ-দ্বিস্তর গঠিত হয় তা বর্তমানে দুটি অসম হারবিশিষ্ট ক্রিয়ার ফল হিসাবে সৃষ্ট এরূপ মনে করা হয়। এই দুটি ক্রিয়া হল ধাতুপৃষ্ঠ থেকে পরা আয়নের দ্রবণে গমন এবং দ্রবণ থেকে পরা আয়নের ধাতুপৃষ্ঠে আগমন। এর মধ্যে যে ক্রিয়ার হার বেশি হবে, মোট ক্রিয়া সেইটিই হবে। যদি পরা আয়নের দ্রবণে গমনের হার বেশি হয়, তাহলে ধাতুপৃষ্ঠ হবে ঋণাত্মক এবং দ্রবণের মধ্যে ধাতুপৃষ্ঠের কাছাকাছি বিন্যস্ত হবে পরা আয়নসমূহ। বিপরীত ক্রিয়ার হার বেশি হলে ধাতুপৃষ্ঠ হবে ধনাত্মক এবং ধাতুপৃষ্ঠের কাছাকাছি দ্রবণের মধ্যে বিন্যস্ত হবে অপরা আয়নসমূহ। এইভাবে তড়িৎ-দ্বিস্তর গঠিত হয়। অধাতুর ক্ষেত্রেও একই ব্যাখ্যা প্রযোজ্য।

ইলেকট্রোড বিভব ও সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক (Electrode potential and the equilibrium constant of the cell reaction) **:** আগেই বলা হয়েছে যে, কোন সেলের সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক (K) ও তার প্রমাণ E.M.F. E°-এর মধ্যে একটি সম্পর্ক আছে। এই সম্পর্ক পাওয়া যায় (29) নং সমীকরণ থেকে :

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} lnK \qquad \cdots \qquad (45)$$

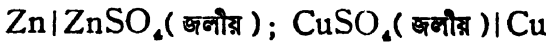
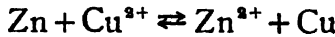
বা $$\log K = \frac{nFE^\circ}{2\cdot303RT} \quad \cdots \quad (46)$$

$25^\circ C$ উষ্ণতায় $$\log K = \frac{nE^\circ}{0\cdot059} = 16\cdot95nE^\circ \quad \cdots \quad (47)$$

কোন সেলের E° তার ইলেকট্রোডদ্বয়ের প্রমাণ বিভবের বীজগাণিতিক সমষ্টি মাত্র। সেইজন্য ইলেকট্রোডদ্বয়ের E°-মান থেকে সেলের E° হিসাব করা যায় এবং ফলত সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক (K) হিসাব করা যায়। যেমন ড্যানিয়েল সেল ধরা যাক ঃ

$$Zn | ZnSO_4(\text{জলীয়}) ; \ CuSO_4(\text{জলীয়}) | Cu$$

2 ফ্যারাডের জন্য সেলবিক্রিয়া

$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$$

সাম্যধ্রুবক $$K = \left(\frac{a_{Zn^{2+}} a_{Cu}}{a_{Zn}\ a_{Cu^{2+}}}\right)_e = \left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right)_e$$

কঠিন Zn ও Cu-এর সক্রিয়তা 1 এবং অন্তপ্রত্যয় e সাম্যাবস্থা নির্দেশক। সেলের

$$E^\circ = E^\circ_{Zn,\ Zn^{2+}} - E^\circ_{Cu,\ Cu^{2+}}$$
$$= +0\cdot761 - (-0\cdot340)$$
$$= +1\cdot101 \text{ ভোল্ট } (25^\circ C \text{ উষ্ণতায়})।$$

সুতরাং $$\log K = 16\cdot95 \times 2 \times 1\cdot101 = 37\cdot33$$
$$\therefore \quad K = 2\cdot138 \times 10^{37}।$$

অর্থাৎ, $$\left(\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}\right)_e = 2\cdot138 \times 10^{37} = \left(\frac{c_{Zn^{2+}}}{c_{Cu^{2+}}}\right)_e।$$

সাম্যধ্রুবকের এই মান থেকে দেখা যাচ্ছে যে Zn^{2+} ও Cu^{2+} আয়নের সাম্যাবস্থায় Zn^{2+} আয়ন থাকবে Cu^{2+} আয়নের 10^{37} গুণ বেশি। এর অর্থ এরূপ দ্রবণে Cu^{2+} আয়নের পরিমাণ নির্ণয়যোগ্য হবে না। যদি Cu^{2+} আয়নের দ্রবণে Zn যোগ করা হয় তাহলে সাম্যাবস্থায় পৌঁছবার তাগিদে ধাতব Zn ক্রমাগত Cu^{2+} আয়নকে প্রতিস্থাপিত করতে থাকবে। নিজে Zn^{2+} আয়ন হিসাবে দ্রবীভূত হবে এবং Cu^{2+} আয়ন কপারে পরিণত হয়ে অবক্ষিপ্ত হবে।

সাধারণভাবে দুটি ধাতুর মধ্যে যার প্রমাণ বিভব বেশি সেই ধাতু অপর ধাতুর আয়নকে দ্রবণে প্রতিস্থাপিত করবে। E°-মানের পার্থক্য যত বেশি হবে ততই এই প্রতিস্থাপনের পরিমাণ বেশি হবে। অতএব প্রমাণ (জারণ) বিভব তথ্য থেকে কোন ধাতুর দ্রবীভূত হবার প্রবণতা কত তা বোঝা যাবে। সর্বোচ্চ প্রমাণবিভবযুক্ত ধাতু অপর সকল ধাতুকে দ্রবণে প্রতিস্থাপিত করবে। সর্বোচ্চ প্রমাণ বিভব থেকে ক্রমশ কমের দিকে ধাতুসমূহকে সাজিয়ে গেলে যে শ্রেণী পাওয়া যায়, তাকে বলা হয় **তড়িচ্চালক শ্রেণী** (electromotive series)। হাইড্রোজেনকে এই শ্রেণীর অন্তর্ভুক্ত করা যায়। প্রমাণ বিভবের তালিকা থেকে দেখা যায় যে ধনাত্মক E° মানবিশিষ্ট সকল ধাতুই H^+ আয়ন প্রতিস্থাপন করবে, কিন্তু হাইড্রোজেনের নিচে অবস্থিত ঋণাত্মক E° মানবিশিষ্ট ধাতুসমূহ এরূপ প্রতিস্থাপনে সক্ষম নয়। এই কারণেই কিছু কিছু ধাতু অ্যাসিড থেকে হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপাদন করতে পারে এবং অপর কিছু ধাতু তা পারে না।

দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয় (Determination of solubility product)ঃ অত্যল্প দ্রবণীয় লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে আয়নীয় সক্রিয়তার সর্বোচ্চ গুণফল ধ্রুবক হয়। এই ধ্রুবককে **দ্রাব্যতা গুণফল** বলা হয়। দ্রাব্যতা গুণফল কেবলমাত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ধ্রুবক। যেমন AgCl-এর ক্ষেত্রে দ্রাব্যতা গুণফল (K_s) হবে,

$$K_s = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \approx c_{Ag^+} c_{Cl^-} \quad \cdots \quad (48)$$

$PbCl_2$-এর ক্ষেত্রে, $K_s = a_{Pb^{2+}} a_{Cl^-}^2 \approx c_{Pb^{2+}} c_{Cl^-}^2 \quad \cdots \quad (49)$

যদি MA একটি অত্যল্প দ্রবণীয় লবণ এবং NaA একটি দ্রবণীয় সোডিয়াম লবণ হয়, তাহলে M|MA (ক), NaA (জলীয়) ইলেকট্রোড তৈরী করা হয়। ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের সংগে সংযুক্ত করে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. E এবং তার থেকে ইলেকট্রোডের বিভব E_{M, MA, A^-} নির্ণয় করা হয়। M|MA (ক) NaA (জলীয়) ইলেকট্রোডের বিভব পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ অনুসারেঃ

$$E_{M, MA, A^-} = E^\circ_{M, MA, A^-} + \frac{RT}{nF} \ln a_{A^-} \quad (50)$$

এই ইলেকট্রোডকে M^+ আয়নের সম্পর্কে প্রতিবর্তী মনে করলে,

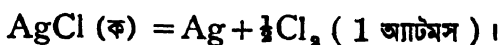
$$E_{M, M^+} = E^\circ_{M, M^+} - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^+} \quad \cdots \quad (51)$$

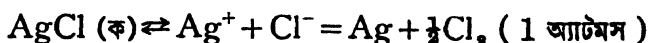
n হল ইলোকট্রোড-বিক্রিয়ায় উৎপন্ন ইলেকট্রন-সংখ্যা। E°_{M, M^+} জানা থাকায় এবং E_{M, M^+} উপরোক্ত উপায়ে নির্ণীত হওয়ায় a_{M^+} হিসাব করা যায়। A^- আয়নের সক্রিয়তাকে a_{M^+}-এর সমান ধরে নেওয়া হয়। সুতরাং K_s $(= a_{M^+}a_{A^-})$ নির্ণয় করা যাবে।

AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয় করা যায় নিচের সেলের E.M.F. নির্ণয় করে।

Cl_2 (গ্যা.) (1 অ্যাটমস)| HCl (জলীয়), AgCl (ক)| Ag

এক ফ্যারাডের জন্য সেলবিক্রিয়া :

$$AgCl\ (ক) = Ag + \tfrac{1}{2}Cl_2\ (1\ অ্যাটমস)।$$

AgCl (ক) দ্রবীভূত AgCl-এর সংগে সাম্যাবস্থায় থাকে। অতএব

$$AgCl\ (ক) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- = Ag + \tfrac{1}{2}Cl_2\ (1\ অ্যাটমস)$$

(দ্রবীভূত AgCl সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে।) সেলের E.M.F. হবে,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Ag}a_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{Ag^+}a_{Cl^-}}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{F} ln\ a_{Ag^+}a_{Cl^-}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{F} ln K_s \quad \cdots \quad (52)$$

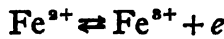
কারণ $a_{Ag} = 1$, $a_{Cl_2} \approx p_{Cl_2} = 1$ এবং $a_{Ag^+}a_{Cl^-} = K_s =$ দ্রাব্যতা গুণফল। E°-মান পাওয়া যাবে Cl_2, Cl^- এবং Ag, AgCl, Cl^- ইলেকট্রোডদ্বয়ের E°-মানের বিয়োগফল থেকে। E পরিমাপযোগ্য। সুতরাং K_s নির্ণয় করা যাবে।

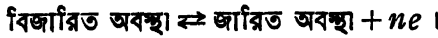
বিজারণ-জারণ বিভব বা রেডক্স বিভব
(Redox Potential)

বিজারণ-জারণ ইলেকট্রোড : এই শ্রেণীর ইলেকট্রোডে থাকে দ্রবণে একই আয়নের, ভিন্ন ভিন্ন যোজ্যতাস্তরে, দুটি রূপ। অনেকক্ষেত্রে একই ধাতু ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নে থাকতে পারে এবং অনেকক্ষেত্রে এইসংগে অ্যাসিডের প্রয়োজন হয়। তড়িৎসংযোগের জন্য এবং সাম্যপ্রতিষ্ঠাকল্পে একটি প্লাটিনামের তার বা পাত এই দ্রবণের মধ্যে আংশিক নিমজ্জিত রাখা হয়, যেমন

$Pt|Fe^{++}, Fe^{+++}$ বা $Pt|Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+$ প্রভৃতি। এই ধরনের ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া হবে নিচের মত ঃ

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

বা $$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e,$$ প্রভৃতি।

প্রতিক্ষেত্রে জারণ ঘটে। অর্থাৎ সাধারণ বিক্রিয়া হল,

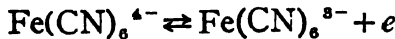
বিজারিত অবস্থা $\rightleftharpoons$ জারিত অবস্থা $+ ne$।

সুতরাং এই ধরনের ইলেকট্রোডের বিভব (E) হবে,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} ln \frac{[\text{জারিত অবস্থা}]}{[\text{বিজারিত অবস্থা}]} \quad \cdots \quad (52)$$

$E^\circ =$ প্রমাণ বিজারণ-জারণ বিভব।

যদি একই সংকেতবিশিষ্ট দুটি আয়নের মধ্যে সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়, যেমন $Fe^{2+}|Fe^{3+}$, $Sn^{2+}|Sn^{4+}$ প্রভৃতি, বিজারিত ও জারিত অবস্থায় আয়নের সক্রিয়তা হয় যথাক্রমে a_1 ও a_2 এবং ইলেকট্রোড-বিক্রিয়ার ফলে উৎপন্ন ইলেকট্রনসংখ্যা n হয়, তাহলে

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_2}{a_1} \quad \cdots \quad (53)$$

যদি একই অ্যানায়নের দুটি রূপ থাকে, যেমন $Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, তাহলে ইলেকট্রোড বিক্রিয়া হবে,

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e$$

এক্ষেত্রে

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Fe(CN)_6^{4-}}}{a_{Fe(CN)_6^{3-}}} \quad \cdots \quad (54)$$

যদি একই ধাতু ক্যাটায়নে ও অ্যানায়নে থাকে এবং অ্যাসিড মাধ্যম প্রয়োজন হয়, যেমন Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+, তাহলে ইলেকট্রোড-বিক্রিয়া হবে,

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 5e$$

এক্ষেত্রে $$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}} a_{H_2O}^4}$$

$a_{H_2O} = 1$ হওয়ায়, $$E = E^\circ - \frac{RT}{5F} ln \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}} \quad \cdots \quad (55)$$

কতকগুলি রেডক্স ইলেকট্রোডে কিছু কিছু কঠিন পদার্থও বিক্রিয়ায় অংশ নেয়। যেমন

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\ (\text{ক}) + 4H^+ + 2e$$

এক্ষেত্রে $$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{H^{+4}}}{a_{Mn^{2+}}} \quad (56)$$

H_2O এবং MnO_2-এর সক্রিয়তাকে 1 ধরা হয়েছে।

এ-ছাড়া আরও অনেকপ্রকার রেডক্স ইলেকট্রোডের ব্যবহার আছে। উপরে বর্ণিত বিভিন্ন ইলেকট্রোডের ক্ষেত্রে E°-মান বিভিন্ন হবে।

প্রমাণ বিজারণ-জারণ বিভব নির্ণয় (Determination of standard redox potential) : রেডক্স ইলেকট্রোডের বিভব যথাযথ রেফারেন্স ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করে মাপা হয়। দ্রবণে উপস্থিত আয়নের বিজারিত ও জারিত অবস্থার সক্রিয়তা জানা থাকলে, ঐ ইলেকট্রোডের E°-মান নির্ণয় করা যায়। সক্রিয়তার পরিবর্তে গাঢ়ত্ব ব্যবহার করলে,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ ln\ \frac{c_2}{c_1} \quad \cdots \quad (57)$$

তালিকা 9·2. প্রমাণ বিজারণ-জারণ বিভব (25°C)

ইলেকট্রোড	বিক্রিয়া	প্রমাণ বিভব
Co^{2+}, Co^{3+}	$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$	−1·82 ভোল্ট
Pb^{2+}, Pb^{4+}	$Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+} + 2e$	−1·75
Ce^{3+}, Ce^{4+}	$Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e$	−1·61
Mn^{2+}, MnO_4^-, H^+	$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e$	−1·52
Tl^+, Tl^{3+}	$Tl^+ \rightarrow Tl^{3+} + 2e$	−1·22
Hg_2^{2+}, Hg^{2+}	$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e$	−0·906
Fe^{2+}, Fe^{3+}	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$	−0·783
$Fe(CN)_6^{4-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$	−0·356
Cu^+, Cu^{2+}	$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$	−0·16
Sn^{2+}, Sn^{4+}	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$	−0·15
Cr^{2+}, Cr^{3+}	$Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + e$	+0·41

c_1 এবং c_2 যথাক্রমে বিজারিত ও জারিত অবস্থার গাঢ়ত্ব। c_1 এবং c_2 প্রমাণ পদ্ধতিতে সহজেই নির্ণয় করা যায়। সুতরাং E°-মান হিসাব করা যায়। কিন্তু এই মান E°-এর প্রকৃত মান নয়। এর কারণ সেলের তরলসংযোগ সম্পূর্ণ নিরসন করা দুঃসাধ্য এবং সক্রিয়তা গুণাংককে 1 ধরার কোন যৌক্তিকতা নেই। বরং সক্রিয়তা গুণাংকের যথেষ্ট প্রভাব E°-মানের উপর লক্ষিত হয়।

সক্রিয়তা গুণাংকের প্রভাবসহ E°-মান নির্ণয়ের জন্য ডিবাই-হুকেলের সীমাস্থ সমীকরণ ব্যবহার করা হয়। (9·2) নং তালিকায় কতকগুলি রেডক্স ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভব দেওয়া হল।

বিভবমিতিক টাইট্রেশন (Potentiometric titrations): বিভবমিতিক উপায়ে সাধাণত তিন শ্রেণীর টাইট্রেশন করা যায়: (i) অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, (ii) জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে, এবং (iii) অ্যাসিড-ক্ষারক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে। যে দ্রবণকে টাইট্রেট করা হবে তার সাহায্যে একটি যথোপযুক্ত ইলেকট্রোড তৈরী করা হয়। এই ইলেকট্রোডকে ক্যালোমেল বা অপর কোন রেফারেন্স ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. মাপা হয় এবং তার থেকে ইলেকট্রোডটির নিজস্ব বিভব হিসাব করা হয়। টাইট্রাণ্ট যোগ করা হয় অল্প পরিমাণে (প্রতিবারে) এবং ইলেকট্রোড-বিভবের পরিবর্তন লক্ষ্য করা হয়। আয়তনিক প্রভাব সংকোচনের জন্য সাধারণত টাইট্রাণ্টের গাঢ়ত্ব, যে দ্রবণকে টাইট্রেট করা হবে, তার গাঢ়ত্বের পাঁচগুণ বা তার বেশি নেওয়া হয়।

(i) **অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া**: ধরা যাক, $AgNO_3$ দ্রবণকে KCl দ্রবণ দ্বারা টাইট্রেট করা হবে। নির্দিষ্ট আয়তনের $AgNO_3$ দ্রবণ একটি পাত্রে নেওয়া হল। এই দ্রবণে একটি সিলভারের পাত আংশিক নিমজ্জিত করে Ag, $AgNO_3$ ইলেকট্রোড তৈরী করা হল। এই ইলেকট্রোডের বিভব হবে,

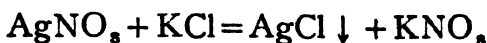
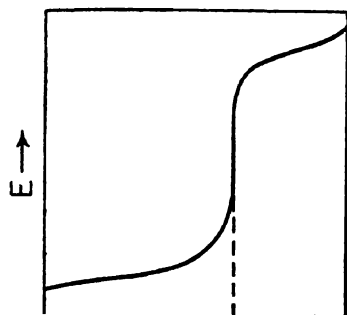
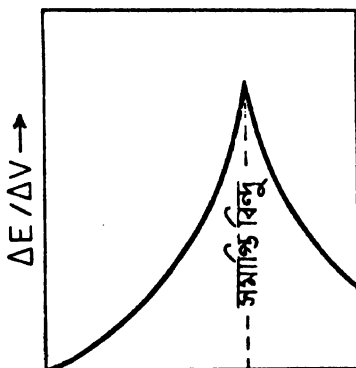
$$E_{Ag,\,Ag^+} = E^\circ_{Ag,\,Ag^+} - \frac{RT}{F}\ ln\ a_{Ag^+}$$

$$\simeq E^\circ_{Ag,\,Ag^+} - \frac{RT}{F}\ ln\ c_{Ag^+}$$

$25^\circ C$ উষ্ণতায় $E^\circ_{Ag,\,Ag^+} = -0{\cdot}799$ ভোল্ট। সুতরাং ঐ উষ্ণতায়

$$E_{Ag,\,Ag^+} = -0{\cdot}799 - 0{\cdot}059 \log c_{Ag^+} \quad \cdots \quad (58)$$

টাইট্রেশন বিক্রিয়া হল,

$$AgNO_3 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_3$$

KCl যোগ করার ফলে AgCl অধঃক্ষিপ্ত হবে, ফলে c_{Ag^+} কমে যাবে। ধরা যাক, শুরুতে $c_{Ag^+} = N/10$। তাহলে $E_{Ag, Ag^+} = -0{\cdot}740$ ভোল্ট। আবার টাইট্রেশনের কোন স্তরে $c_{Ag^+} = N/100$ হলে, $E_{Ag, Ag^+} = -0{\cdot}681$ ভোল্ট হবে। সুতরাং যতই AgCl অধঃক্ষিপ্ত হতে থাকবে মণ্ডলের E-মান ততই বাড়তে থাকবে। প্রশমন বিন্দু অতিক্রান্ত হবার পর আর অধঃক্ষেপণ ঘটবে না। কিন্তু KCl যোগ করার ফলে এখন ইলেকট্রোডটি হবে

চিত্র 9·4. বিভবমিতিক টাইট্রেশন (অধঃক্ষেপণ)

চিত্র 9·5. বিভবমিতিক টাইট্রেশন (অধঃক্ষেপণ)

Ag, AgCl, KCl, যার $E°$-মান $25°C$ উষ্ণতায় $-0{\cdot}2224$ ভোল্ট এবং যার বিভব পাওয়া যায় নিচের সমীকরণ অনুসারে,

$$E_{Ag, AgCl, Cl^-} = -0{\cdot}2224 + 0{\cdot}059 \log c_{Cl^-} \quad \cdots \quad (59)$$

(58) এবং (59) নং সমীকরণ তুলনা করলে দেখা যাবে যে প্রশমন বিন্দুর ঠিক আগে ও পরে ইলেকট্রোড-বিভবের মোটারকমের পরিবর্তন ঘটে—বলা যায় বিভবের উল্লম্ফন ঘটে। এই উল্লম্ফনের মধ্যবিন্দুই হল প্রশমন বিন্দু।

তাত্ত্বিকভাবে দেখানো যায় যে টাইট্রেশনের প্রারম্ভিক স্তরে অতিক্ষুদ্র পরিমাণ (dE) যে বিভব-পরির্তন ঘটে তার মান খুবই কম হয়, অর্থাৎ প্রারম্ভিক

স্তরে dE/dV কম হয়। টাইট্রেশন অগ্রসর হবার সংগে সংগে dE/dV-এর মানও বাড়তে থাকে এবং প্রশমন বিন্দুতে এই মান হয় সর্বাধিক। dE/dV-কে যুক্ত টাইট্রান্টের বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় তার সর্বোচ্চ বিন্দুই হল প্রশমন বিন্দু।

(ii) **জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া :** ধরা যাক, আম্লিক $FeSO_4$ দ্রবণকে $K_2Cr_2O_7$ দ্রবণ দ্বারা টাইট্রেট করা হবে। $FeSO_4$ দ্রবণকে একটি বীকারে নিয়ে তার মধ্যে একটি Pt তার ডুবিয়ে ইলেকট্রোড তৈরী করা হয়। এই ইলেকট্রোডকে একটি রেফারেন্স ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করা হয়। এরপর $K_2Cr_2O_7$ দ্রবণ ক্রমশ যোগ করা হয় এবং প্রতিস্তরে ইলেকট্রোডের বিভব নির্ণয় করা হয়। প্রারম্ভিক থেকে প্রশমন বিন্দুর ঠিক পূর্ব পর্যন্ত ইলেকট্রোডটি হল $Pt|Fe^{2+}, Fe^{3+}$। এই ইলেকট্রোডের $E°$-মান $25°C$ উষ্ণতায় $-0·78$ ভোল্ট। প্রশমন বিন্দুর পরে ইলেকট্রোডের পরিবর্তন হবে। সেক্ষেত্রে ইলেকট্রোড হবে $Pt|Cr^{3+}, Cr_2O_7^{2-}, H^+$ যার $E°$-মান $25°C$ উষ্ণতায় $-1·2$ ভোল্ট। স্বভাবতই এই ইলেকট্রোড-পরিবর্তন যে মুহূর্তে ঘটবে সেই মুহূর্তে ইলেকট্রোড-বিভবের বৃহৎ পরিবর্তন ঘটবে। ইলেকট্রোড-বিভব E-যুক্ত টাইট্রান্টের আয়তন লেখচিত্র অথবা $dE|dV$-V লেখচিত্র থেকে পূর্বের ন্যায় প্রশমন বিন্দু নির্ণয় করা যায়।

(ii) **অ্যাসিড-ক্ষারক বিক্রিয়া :** যে অ্যাসিডকে টাইট্রেট করা প্রয়োজন, তার মধ্যে হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করে একটি হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড তৈরী করা হয়। এই ইলেকট্রোডকে ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করে সম্পূর্ণ সেল তৈরী করা হয়।

(Pt) H_2 (1 অ্যাটমস) | H^+ (দ্রবণ) ⋮ ক্যালোমেল ইলেকট্রোড

$25°C$ উষ্ণতায়, পূর্বেই দেখানো হয়েছে যে, হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের বিভব পাওয়া যায় নিচের সমীকরণ অনুসারে :

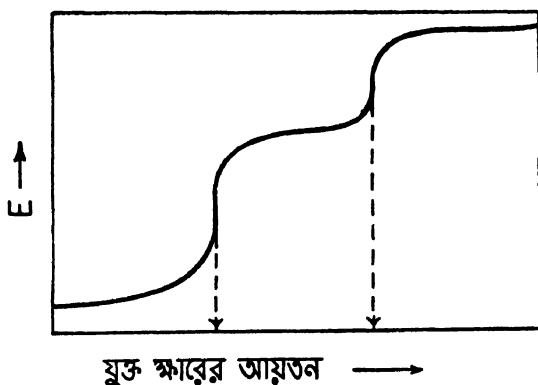
$$E_{H_2, H^+} = 0·059pH\ ।$$

সুতরাং সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. E হবে,

$$E = E_{H_2, H^+} - E_{\text{ক্যালোমেল}}$$

$$= \text{ধ্রুবক} + 0·059pH \quad \cdots \quad (60)$$

এই ধ্রুবক $E_{\text{ক্যালোমেল}}$-এর সমান। সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. কেবলমাত্র pH-এর উপর নির্ভরশীল। pH-এর পরিবর্তনের সংগে সংগে E-এরও

পরিবর্তন ঘটবে। যত ক্ষারক যোগ করা হবে, দ্রবণের pH ততই বৃদ্ধি পাবে এবং ফলস্বরূপ E-ও বৃদ্ধি পাবে। প্রথমদিকে pH বৃদ্ধির হার খুব বেশি না হওয়ায় E-এর বৃদ্ধিও খুব বেশি হবে না। প্রশমন বিন্দুর ঠিক আগে ও পরে E-মানের মধ্যে বিরাট পার্থক্য লক্ষিত হয়। ফলে E-যুক্ত টাইট্রান্টের আয়তন লেখের E-উল্লম্ফন থেকে প্রশমন বিন্দুতে প্রয়োজনীয় টাইট্রান্ট-আয়তন পাওয়া যাবে। প্রশমন বিন্দুর পরে pH বৃদ্ধির অর্থাৎ E বৃদ্ধির হার আবার কমে যায়। pH টাইট্রেশন পর্যায়ে দেখা যায় যে pH-উল্লম্ফন সর্বাধিক হয় তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এবং মধ্যম হয় যখন ক্ষারক ও অ্যাসিডের একটি ক্ষীণ ও অপরটি তীব্র হয়। ক্ষীণ অ্যাসিড-ক্ষীণ ক্ষারক বিক্রিয়ায় পরিমাপ-যোগ্য pH-উল্লম্ফন হয় না। সেইজন্য ক্ষীণ অ্যাসিড-ক্ষীণ ক্ষারক টাইট্রেশন E.M.F. পদ্ধতিতে করা সম্ভব নয়। বহুক্ষারীয় অ্যাসিডের ক্ষেত্রে একাধিক pH-উল্লম্ফন পাওয়া যায়। এক-একটি উল্লম্ফন বিয়োজনের এক-একটি

চিত্র 9·6. বিভবমিতিক টাইট্রেশন (বহুক্ষারীয় অ্যাসিড)

পর্বের সমাপ্তি নির্দেশ করে। সুতরাং দুটি উল্লম্ফনের পারস্পরিক দূরত্ব মূল-বিন্দু থেকে প্রথম উল্লম্ফনের দূরত্বের সমান হবে। টাইট্রেশন লেখে যে ক'টি উল্লম্ফন পাওয়া যাবে অ্যাসিডের ক্ষারগ্রাহিতা তত হবে।

জারণ-বিজারণ সূচক (Oxidation-reduction indicators) : প্রতিবর্তী জারণ-বিজারণ সূচক হল একপ্রকার জারণ-বিজারণ মণ্ডল, যার জারিত ও বিজারিত অবস্থার রং ভিন্ন, সাধারণত এক অবস্থায় রংহীন এবং অন্য অবস্থায় রঙীন হয়। এরূপ পদার্থের দুই অবস্থার বিভিন্ন অনুপাতের মিশ্রণের

রং বিভিন্ন হবে এবং প্রতিটি রং-ই মণ্ডলের একটি নির্দিষ্ট বিভবের সূচক হবে। এই বিভব সাধারণত মণ্ডলের প্রমাণ বিভবের উপর নির্ভরশীল হয়। একটি জারণ-বিজারণ মণ্ডলে এরূপ একটি সূচকের সামান্য পরিমাণ যোগ করলে যখন পরীক্ষাধীন মণ্ডল ও সূচকের মধ্যে একটি সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হবে তখন পরীক্ষাধীন মণ্ডল ও সূচক মণ্ডলের বিভব একই হবে। সাধারণত সূচক মণ্ডলে বিজারিত ও জারিত অবস্থার মধ্যে অনুপাত 10 বা 1/10 পর্যন্ত রং-এর পরিবর্তন লক্ষ্য করা সম্ভব। এই স্তরের বাইরে, অর্থাৎ অনুপাত 10-এর বেশি বা 1/10-এর কম হলে, রং-পরিবর্তন লক্ষণীয় হয় না। ধরা যাক, এরূপ একটি সূচক মণ্ডলের $n=1$। তাহলে এর বিভব হবে,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{জারিত অবস্থা}]}{[\text{বিজারিত অবস্থা}]} \qquad \cdots \qquad (61)$$

$25^{\circ}C$ উষ্ণতায়, উপরোক্ত অনুপাত 10 থেকে 1/10 পর্যন্ত স্তরে E-মানের স্তর হবে $E^{\circ}-0{\cdot}059$ থেকে $E^{\circ}+0{\cdot}059$ ভোল্ট পর্যন্ত। যদি $n=2$ হয়, তাহলে এই স্তর হবে $E^{\circ}-0{\cdot}029$ থেকে $E^{\circ}+0{\cdot}029$ ভোল্ট পর্যন্ত। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে, কোন জারণ-বিজারণ সূচক তার E°-মানের কাছাকাছি বিভবে রং-পরিবর্তন ঘটায়।

একটি জারণ-বিজারণ মণ্ডলকে অপর একটি জারণ-বিজারণ মণ্ডল দ্বারা টাইট্রেট করা তখনই সম্ভব যখন প্রশমন বিন্দুতে একটি E-উল্লম্ফন পাওয়া যায়। অর্থাৎ টাইট্রেশনের ঠিক পূর্বে ও পরে মণ্ডলের E-মানের মধ্যে প্রভূত পার্থক্য থাকা প্রয়োজন। প্রশমন বিন্দু হবে E-উল্লম্ফনের মধ্যবিন্দু। E-উল্লম্ফন নির্ধারিত হয় সাধারণত টাইট্রান্ট ও যাকে টাইট্রেট করা হয়, এই দুটি মণ্ডলের প্রমাণ বিভবের পার্থক্য দ্বারা। আশা করা যায় যে অধিকাংশ ক্ষেত্রে প্রশমন বিন্দু হবে এই দুটি E°-মানের গড় E-মানে। সুতরাং এই টাইট্রেশনে কোন জারণ-বিজারণ সূচক ব্যবহার করলে তার E°-মান এই মানের কাছাকাছি হওয়া প্রয়োজন। কেবলমাত্র সেই অবস্থাতেই ঠিক-ঠিক প্রশমন বিন্দুতে রং-পরিবর্তন লক্ষ্য করা যাবে।

ফেরাস আয়নকে অ্যাসিড ডাইক্রোমেট দ্বারা টাইট্রেট করার সময় ডাইফিনাইল অ্যামিন সূচক ব্যবহার করা হয়। ডাইফিনাইল অ্যামিন সালফোনিক অ্যাসিড জলে দ্রবণীয় হওয়ায় অধিকাংশ ক্ষেত্রে এটিই ব্যবহার করা হয়। প্রথমে এর জারণের ফলে তৈরী হয় ডাইফিনাইল বেনজিডিন। এই জারণ একমুখী। এই ডাইফিনাইল বেনজিডিনের উভমুখী জারণের ফলে

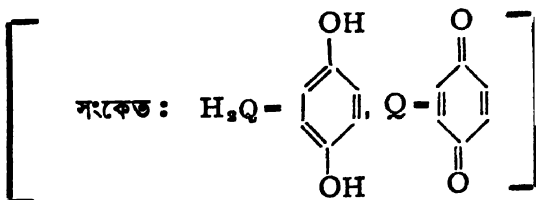
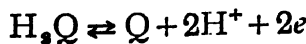
তৈরী হয় ডাইফিনাইল অ্যামিন ভায়োলেট। সুতরাং রং-এর পরিবর্তন হবে রংহীন থেকে বেগনী।

ডাইফিনাইল অ্যামিন মণ্ডলের E°-মান সঠিক জানা নেই। মাঝারি গাঢ়ত্বের অ্যাসিড দ্রবণে এই মান $-0{\cdot}75$ ভোল্টের কাছাকাছি। $25^\circ C$ উষ্ণতায় ফেরাস-ফেরিক মণ্ডলের $E^\circ = -0{\cdot}78$ ভোল্ট এবং অ্যাসিড মাধ্যমে ক্রোমিক-ডাইক্রোমেট মণ্ডলের E° প্রায় $-1{\cdot}2$ ভোল্ট। এক্ষেত্রে সূচক মণ্ডলের E°-মান $-0{\cdot}95$-এর কাছাকাছি হলে ভালো হয়। এই কারণে ফেরাস আয়নের মধ্যে ফসফরিক অ্যাসিড বা ফ্লুওরাইড লবণের দ্রবণ যোগ করা হয়। এর ফলে দ্রবণের ফেরিক আয়ন জটিল আয়ন হিসেবে অপসৃত হয় এবং ফেরাস-ফেরিক মণ্ডলের বিভব প্রায় $-0{\cdot}5$ ভোল্টের কাছাকাছি চলে আসে। এই অবস্থায় ডাইফিনাইল অ্যামিন সূচক ভালো কাজ দেয়।

আর একটি ভালো সূচক হল অর্থোফিনানথ্রোলিন ফেরাস সালফেট - অর্থোফিনানথ্রোলিন ফেরিক সালফেট মণ্ডল। রং-পরিবর্তনের বিভব, $25^\circ C$ উষ্ণতায়, মোটামুটি $-1{\cdot}1$ ভোল্ট। এই সূচক সেরিক সালফেট বা অ্যাসিড ডাইক্রোমেট অথবা অতিলঘু পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেট দ্রবণ দ্বারা ফেরাস আয়নকে টাইট্রেট করার সময় ব্যবহার করা যায়।

কুইনোন-হাইড্রোকুইনোন মণ্ডল (Quinone-hydroquinone system): কুইনোন এবং তার বিজারিত রূপ হাইড্রোকুইনোনের মিশ্রণে একটি মূল্যবান রেডক্স ইলেকট্রোড পাওয়া যায়। বিশেষ করে কোন দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব বা সক্রিয়তা পরিমাপের জন্য এই ইলেকট্রোড ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। H^+ আয়নসমন্বিত দ্রবণের বিভবমিতিক পরিমাপের জন্যও এই ইলেকট্রোডের স্থাপনা করা হয়। হাইড্রোকুইনোন (H_2Q) এবং কুইনোন (Q)-এর মধ্যে সাম্যাবস্থা নিম্নরূপ:

$$H_2Q \rightleftharpoons Q + 2H^+ + 2e$$

[সংকেত: H_2Q = (বেনজিন বলয়, 1,4-এ OH, OH), Q = (বলয়, 1,4-এ =O, =O)]

সুতরাং এই ইলেকট্রোডের বিভব (E) হবে,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}} \quad \cdots \quad (62)$$

বহুক্ষেত্রে কুইনোন-হাইড্রোকুইনোন অনুপাত (আণবিক) ধ্রুবক রাখা হয়। সেক্ষেত্রে Q এবং H_2Q-এর সক্রিয়তা ও গাঢ়ত্ব সমার্থক ধরে নিলে, (62) নং সমীকরণটি নিচের রূপ নেবে ঃ

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} - \frac{RT}{F} ln\ a_{H^+} \quad \cdots \quad (63)$$

$c_Q : c_{H_2Q} = 1$ হলে, লেখা যায়,

$$E = E^{\circ}_Q - \frac{RT}{F} ln\ a_{H^+} \quad \cdots \quad (64)$$

E°_Q = ধ্রুবক, এবং একে এই ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভবের সমতুল্য ধরা যায়।

$25°C$ উষ্ণতায় প্রমাণ পদ্ধতিতে নির্ণীত E°_Q-এর মান হল $-0·6994$ ভোল্ট। $pH = -\log a_{H^+}$ সমীকরণটি স্মরণ রেখে আমরা লিখতে পারি,

$$E = -0·6994 - 0·059pH \quad \cdots \quad (65)$$

কুইনোন-হাইড্রোকুইনোন মণ্ডলে উভয় পদার্থের আণবিক অনুপাত 1 হলে মণ্ডলটিকে **কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড** (quinhydrone electrode) বলা হয়। এই ইলেকট্রোড তৈরী করা হয় H^+ আয়নসমন্বিত দ্রবণকে কুইনহাইড্রোন দ্বারা সম্পৃক্ত করে।

ইলেকট্রোড বিভব পরিমাপের আরও কয়েকটি প্রয়োগ (Some more applications of electrode potential measurements) ঃ

(i) **আয়নের যোজ্যতা নিরূপণ ঃ** $M|M^{n+}$ ইলেকট্রোডের বিভব হল,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log c \quad \cdots \quad (66)$$

E° ইলেকট্রোডটির প্রমাণ বিভব, n আয়নের যোজ্যতা এবং c আয়নের গাঢ়ত্ব (গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার)। $25^\circ C$ উষ্ণতায়

$$E = E^\circ - \frac{0{\cdot}059}{n} \log c \qquad \cdots \qquad (67)$$

স্পষ্টতই আয়নের গাঢ়ত্বের দশগুণ পরিবর্তন ঘটালে ইলেকট্রোড-বিভবের মান $0{\cdot}059/n$ ভোল্ট বাড়বে বা কমবে। যদি গাঢ়ত্ব c-এর পরিবর্তে $10c$ হয় এবং বিভব $0{\cdot}059$ ভোল্ট কমে যায়, তাহলে আয়নের যোজ্যতা $n=1$ হবে ; আর যদি বিভবহ্রাসের পরিমাণ হয় $0{\cdot}029$ ভোল্ট, তাহলে n হবে 2। এইভাবে কোন আয়নের যোজ্যতা নিরূপণ করা যায়।

উদাহরণ : $17^\circ C$ উষ্ণতায় Hg | মারকিউরাস নাইট্রেট ($0{\cdot}01m$, a_1), লবণসেতু, মারকিউরাস নাইট্রেট ($0{\cdot}001m$, a_2) | Hg সেলের তড়িচ্চালক বল $0{\cdot}029$ ভোল্ট। মারকিউরাস আয়নের যোজ্যতা নিরূপণ কর।

প্রদত্ত সেলটি একটি গাঢ়তা সেল। এর E.M.F. (E) হবে,

$$E = \frac{RT}{nF}\, ln\, \frac{a_2}{a_1} \approx \frac{RT}{nF}\, ln\, \frac{c_2}{c_1}$$

$$= \frac{RT}{nF}\, ln\, \frac{0{\cdot}01}{0.001} = \frac{2{\cdot}303RT}{nF}$$

$$= \frac{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}314 \times 290}{n \times 96500} = \frac{0{\cdot}0575}{n} \text{ ভোল্ট।}$$

প্রদত্ত শর্তানুসারে $0{\cdot}0575/n = 0{\cdot}029$, অর্থাৎ $n=2$. সুতরাং মারকিউরাস আয়নের আধান হবে 2 একক পরা তড়িৎ। এই কারণে মারকিউরাস আয়নের সংকেত হবে Hg_2^{2+}।

(ii) **আয়নীয় সক্রিয়তা নির্ণয় :** বিশেষ করে অত্যল্প দ্রবণীয় তড়িৎ-বিশ্লেষ্য যেসকল ইলেকট্রোডে ব্যবহার করা হয়, সেইসকল ইলেকট্রোড ব্যবহার করে আয়নীয় সক্রিয়তা মোটামুটি নির্ণয় করা যায়। নিচের সেলটি ধরা যাক :

নর্ম্যাল ক্যালোমেল ইলেকট্রোড : K_2SO_4 (জলীয়), $PbSO_4$ (ক) | Pb
$(a_{Pb^{2+}})$

সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. (E) হবে,

$$E = E_{\text{ক্যালোমেল}} - E_{Pb, Pb^{2+}}$$

বা, $$E_{Pb, Pb^{2+}} = E_{\text{ক্যালোমেল}} - E \text{ ।}$$

$E_{\text{ক্যালোমেল}}$ এবং F উভয়েই পরিমাপযোগ্য হওয়ায় $E_{Pb, Pb^{2+}}$ হিসাব করা যায়।

এখন, $$E_{Pb, Pb^{2+}} = E^{\circ}_{Pb, Pb^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \text{ ।}$$

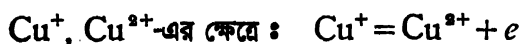
$E^{\circ}_{Pb, Pb^{2+}}$ প্রমাণ পদ্ধতিতে নির্ণয় করা যায়। তাহলে উপরোক্ত সমীকরণ অনুসারে লেড আয়নের সক্রিয়তা $a_{Pb^{2+}}$ নির্ণয় করা যাবে। তরল-তরল সংযোগ সম্পূর্ণ নিরসন করা যায় KCl লবণসেতুর সাহায্যে।

কয়েকটি গাণিতিক উদাহরণ : 1. Cu^{+}, Cu^{2+} এবং I^{-}, $\frac{1}{2}I_2$(ক) ইলেকট্রোডদ্বয়ের প্রমাণ জারণ বিভব যথাক্রমে -0.167 এবং -0.530 ভোল্ট। এই তথ্য ব্যবহার করে আয়োডাইড আয়নের সংগে কিউপ্রিক আয়নের বিক্রিয়ার ফলে কেন কিউপ্রাস আয়োডাইড (দ্রাব্যতা গুণফল $= 4.0 \times 10^{-12}$) এবং আয়োডিন উৎপন্ন হয় তা ব্যাখ্যা কর।

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1957—অনূদিত)

বিক্রিয়া : $I^{-}, \frac{1}{2}I_2$-এর ক্ষেত্রে : $I^{-} = \frac{1}{2}I_2(\text{ক}) + e$

$$E_{I^{-}, I_2} = E^{\circ}_{I^{-}, I_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{I^{-}} = -0.530 + \frac{RT}{F} \ln a_{I^{-}} \text{ ।}$$

Cu^{+}, Cu^{2+}-এর ক্ষেত্রে : $Cu^{+} = Cu^{2+} + e$

$$E_{Cu^{+}, Cu^{2+}} = E^{\circ}_{Cu^{+}, Cu^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{+}}}$$

$$= -0.167 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^{+}}} \text{ ।}$$

$25°C$ উষ্ণতায় সক্রিয়তার পরিবর্তে গাঢ়ত্ব ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$E_{I^{-}, I_2} = -0.530 + 0.059 \log c_{I^{-}}$$

এবং $$E_{Cu^{+}Cu^{2+}} = -0.167 - 0.059 \log \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Cu^{+}}} \text{ ।}$$

দুটি ইলেকট্রোডকে সমন্বিত করা যায় দু'ভাবে এবং ঠিকমত সমন্বয় সাধিত হলে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. (E) হবে ধনাত্মক।

1. $I^-, I_2 \,\vdots\, Cu^+, Cu^{2+}$ ... E_1

2. $Cu^+, Cu^{2+} \,\vdots\, I^-, I_2$ ... E_2

এখন, $E_1 = -0.530 + 0.059 \log c_{I^-}$

$$+0.167 + 0.059 \log c_{Cu^{2+}}/c_{Cu^+}$$

$$= -0.363 + 0.059 \log c_{Cu^{2+}} \times c_{I^-}/c_{Cu^+}$$

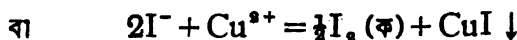
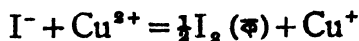
আবার $c_{Cu^+} \times c_{I^-} = 4.0 \times 10^{-12}$ হওয়ায়,

$$E_1 = -0.363 + 0.059 \log \frac{c_{Cu^{2+}}\, c_{I^-}^2}{4.0 \times 10^{-12}}$$

$$= 0.3095 + 0.059 \log c_{Cu^{2+}} + 0.118 \log c_{I^-} \qquad (A)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে E_1 ধনাত্মক হবে, যদি না $c_{Cu^{2+}}$ এবং c_{I^-} একই সংগে খুব কমে যায়। সাধারণত অতিরিক্ত পরিমাণ I^- আয়ন যোগ করা হয়, যার ফলে অদ্রাব্য CuI হিসাবে অপসারিত হবার পরেও I^- আয়ন যা দ্রবণে থাকে তা খুব কম হয় না। Cu^{2+} আয়ন CuI হিসাবে অপসারিত হবার ফলে ডানদিকের দ্বিতীয় রাশিটি সর্বদাই ঋণাত্মক হয়। মোট ফল E_1 ধনাত্মক। সুতরাং ইলেকট্রোডদ্বয় ঠিকভাবে সমন্বিত হয়েছে। যদি Cu^{2+} আয়ন অতিরিক্ত পরিমাণে যোগ করা হয়, তাহলে ডানদিকের দ্বিতীয় রাশিটি ধনাত্মক ও তৃতীয় রাশিটি ঋণাত্মক হবে। সেক্ষেত্রে $E_1 = 0$ পর্যন্ত সেলবিক্রিয়া অগ্রসর হবে। সেলবিক্রিয়া হবে,

$$I^- + Cu^{2+} = \tfrac{1}{2}I_2\,(\text{ক}) + Cu^+$$

বা $$2I^- + Cu^{2+} = \tfrac{1}{2}I_2\,(\text{ক}) + CuI \downarrow$$

স্পষ্টতই দ্বিতীয় ভাবে সমন্বিত করলে E_2 ঋণাত্মক হবে।

2. $15°C$ উষ্ণতায় ড্যানিয়েল সেলের E.M.F. 1.0934 ভোল্ট এবং এর E.M.F.-এর উষ্ণতা গুণাংক $= -4.29 \times 10^{-4}$ ভোল্ট প্রতি ডিগ্রী। সেলবিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ হিসাব কর। (1 ক্যালরি = 4.185 জুল)

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1963—অনূদিত)

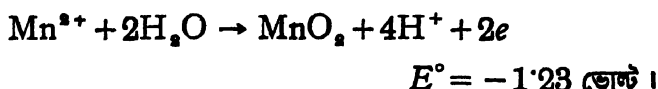
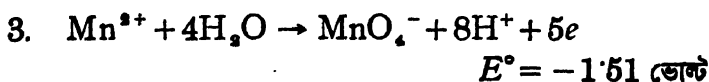
বিক্রিয়া তাপ ও E.M.F.-এর মধ্যে সম্পর্ক হল

$$\Delta H = -nF\,[E - T(\partial E/\partial T)_P]\,।$$

ব্যবহৃত পদগুলি পূর্বের ন্যায়। এখানে $n=2$; $T=273+15=288°K$; $E=1·0934$ ভোল্ট; $(\partial E/\partial T)_P=-4·29\times10^{-4}$ ভোল্ট/ডিগ্রী এবং $E=96500$ কুলম্ব।

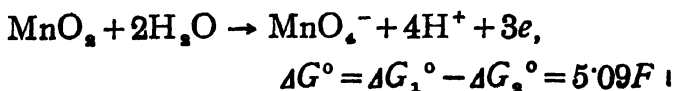
$$\therefore \quad \Delta H=-2\times96500\,[1·0934+288\times4·29\times10^{-4}]$$
$$=-2·349\times10^{5} \text{ ভোল্ট কুলম্ব বা জুল}$$
$$=-2·349\times10^{5}/4·185=-56130 \text{ ক্যালরি।}$$

3. $Mn^{2+}+4H_2O \rightarrow MnO_4^-+8H^++5e$
$E°=-1·51$ ভোল্ট

$Mn^{2+}+2H_2O \rightarrow MnO_2+4H^++2e$
$E°=-1·23$ ভোল্ট।

অ্যাসিড দ্রবণে $(MnO_2 \rightarrow MnO_4^-)$-এর প্রমাণ জারণ বিভব $(E°)$ কত হবে? (কলিকাতা, সাম্মানিক 1963—অনূদিত)

প্রথম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রমাণ গিব্‌স্‌-বিভব-পরিবর্তন $\Delta G_1°=nFE°=+5\times1·51\times F=7·55F$ এবং দ্বিতীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $\Delta G_2°=2\times1·23F=2·46F$।

প্রথম বিক্রিয়া থেকে দ্বিতীয় বিক্রিয়া বাদ দিয়ে পাওয়া যায়,

$$MnO_2+2H_2O \rightarrow MnO_4^-+4H^++3e,$$
$$\Delta G°=\Delta G_1°-\Delta G_2°=5·09F \text{।}$$

সুতরাং (MnO_2, MnO_4^-)-এর $E°$ হবে,

$$E°=-\Delta G°/nF=-5·09F/3F=-1·697 \text{ ভোল্ট।}$$

4. $Sn\,|\,Sn(ClO_4)_2\,(0.02M)\,||\,Pb(ClO_4)_2\,(0.01M)\,|\,Pb$ সেলের E.M.F. $298°K$ উষ্ণতায় 5·1 মিলিভোল্ট। নিম্নোক্ত বিক্রিয়ার সাম্যাঙ্কক নির্ণয় কর :

$$Sn+Pb(ClO_4)_2 \rightleftharpoons Sn(ClO_4)_2+Pb$$

($F=96{,}500$ কুলম্ব গ্রাম তুল্যাংক$^{-1}$)।

(কলিকাতা, সাম্মানিক 1964—অনূদিত)

সেলবিক্রিয়া : $Sn + Pb^{2+} = Sn^{2+} + Pb$ (2 ফ্যারাডের জন্য)

অর্থাৎ $Sn + Pb(ClO_4)_2 = Sn(ClO_4)_2 + Pb$ ।

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{Sn^{2+}}}{c_{Pb^{2+}}}$$ [কঠিনের সক্রিয়তা 1 ধরে এবং সক্রিয়তাকে গাঢ়ত্ব দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে ।]

$25°C$ উষ্ণতায়, $E = E^\circ - 0{\cdot}0295 \log c_{Sn^{2+}}/c_{Pb^{2+}}$

প্রদত্ত উপাত্ত ব্যবহার করে, $0{\cdot}0051 = E^\circ - 0{\cdot}0295 \log 0{\cdot}02/0{\cdot}01$

বা $E^\circ = 0{\cdot}01398$ ভোল্ট ।

$$\log K = \frac{2FE^\circ}{2{\cdot}303RT} = \frac{2 \times 96500 \times 0{\cdot}01398}{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}314 \times 298} = 0{\cdot}4729$$ ।

∴ সাম্যধ্রুবক $K = 2{\cdot}971$ ।

5. $Pt | H_2$ (গ্যাস, 1 অ্যাটমস) | HCl (m), AgCl (ক) | Ag সেলের E.M.F. পরিমাপের ফল, দুটি বিভিন্ন মোল্যালিটির (m) HCl দ্রবণ ব্যবহার করে, $25°C$ উষ্ণতায়, নিম্নে প্রদত্ত হল :

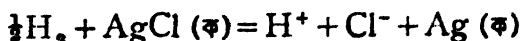
মোল্যালিটি (m)	0·0032	0·1238
E.M.F. (ভোল্ট)	0·5205	0·3420

প্রথম দ্রবণের লঘুতা 'অসীম' ধরে নিয়ে সিলভার-সিলভার ক্লোরাইড ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভব (E°) নির্ণয় কর এবং E°-এর এই মান ব্যবহার করে দ্বিতীয় দ্রবণে HCl-এর গড় সক্রিয়তা গুণাংক হিসাব কর । প্রতি ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া উল্লেখপূর্বক সেলবিক্রিয়াটি লেখ । সেলবিক্রিয়ার প্রমাণ মুক্তশক্তি পরিবর্তন হিসাব কর । (কলিকাতা, সাম্মানিক 1973—অনূদিত)

সেলবিক্রিয়া : বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া, $\frac{1}{2}H_2 = H^+ + e$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়া, $AgCl$ (ক) $+ e = Cl^- + Ag$ (ক)

সুতরাং এক ফ্যারাডের জন্য সেলবিক্রিয়া,

$$\tfrac{1}{2}H_2 + AgCl\ (\text{ক}) = H^+ + Cl^- + Ag\ (\text{ক})$$

সেলের E.M.F. : $E = E_{0\ \text{সেল}} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-}$ [কঠিনের সক্রিয়তা 1 এবং $a_{H_2} = p_{H_2}$ ধরে] ।

$E^\circ_{সেল} = E^\circ_{H_2, H^+} - E^\circ_{Ag, AgCl, Cl^-} = -E^\circ$; $[E^\circ_{H_2, H^+} = 0$ এবং $E^\circ_{Ag, AgCl, Cl^-} = E^\circ]$। সুতরাং $25^\circ C$ উষ্ণতায়

$$E = -E^\circ - 0{\cdot}059 \log a_{H^+} a_{Cl^-}$$ ।

HCl দ্রবণের আয়নসমূহের গড় সক্রিয়তা a এবং গড় সক্রিয়তা গুণাংক γ হলে, $a^2 = a_{H+} a_{Cl^-}$ এবং $\gamma^2 = \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-}$ । সেক্ষেত্রে

$$E = -E^\circ - 0{\cdot}059 \log \gamma^2 m^2$$
$$= -E^\circ - 0{\cdot}118 \log m - 0{\cdot}118 \log \gamma$$ ।

E° : অসীম লঘুতায় $\gamma = 1$ । সুতরাং

$$E = -E^\circ - 0{\cdot}118 \log m$$

বা $E^\circ = -E - 0{\cdot}118 \log m$

$$= -0{\cdot}5205 - 0.118 \log 0{\cdot}0032$$

$= -0{\cdot}2261$ ভোল্ট ।

দ্বিতীয় দ্রবণে γ : $0{\cdot}118 \log \gamma = -E - E^\circ - 0{\cdot}118 \log m$ $= -0{\cdot}3420 + 0{\cdot}2261 - 0{\cdot}118 \log 0{\cdot}1238 = -0{\cdot}0088$ ।

$\therefore \quad \gamma = 0{\cdot}8422$ ।

প্রমাণ মুক্তশক্তি পরিবর্তন ΔG° :

এক্ষেত্রে $\Delta G^\circ = -FE^\circ_{সেল}$ । $E^\circ_{সেল} = -E^\circ$ হওয়ায়,

$\Delta G^\circ = -96{,}500 \times 0{\cdot}2261 = -21{,}870$ ভোল্ট কুলম্ব বা জুল ।

সঞ্চায়ক সেল বা মাধ্যমিক সেল (Storage batteries or secondary cells) : তড়িৎ-বৈশ্লেষিক সেলের অভ্যন্তরে বিদ্যুৎপ্রবাহ চালনা করলে বিদ্যুৎশক্তি রূপান্তরিত হয় রাসায়নিক শক্তিতে। যদি সেলটি প্রতিবর্তী হয় তাহলে সেলটির অভ্যন্তরে তড়িৎ-চালনা বন্ধ করে দিয়ে সেলের ইলেকট্রোড দুটিকে ইলেকট্রনীয় পরিবাহী দ্বারা পরস্পর যুক্ত করলে, অভ্যন্তরে সঞ্চিত রাসায়নিক শক্তির পরিবর্তে বিদ্যুৎশক্তি পাওয়া যায়। এই ধরনের একটি যন্ত্রকে **সঞ্চায়ক সেল** (storage battery) বা **মাধ্যমিক সেল** (secondary cell) বলা হয়। সেলের অভ্যন্তরে বিদ্যুৎ প্রবেশ করানোর পদ্ধতিকে 'সেল আহিতকরণ' (cell charging) বলা হয় এবং যখন সেল বিদ্যুৎশক্তি উৎপাদন করে তখন পদ্ধতিকে 'অবেরণ করা' (discharging)

বলা হয়। আহিতকরণের সময়ে সেলের অভ্যন্তরে যে রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটে, অবেরণের সময়ে ঠিক তার বিপরীত রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটে। তাত্ত্বিক দিক থেকে দেখতে গেলে, যে কোন প্রতিবর্তী সেলকেই সঞ্চয়কোষ হিসাবে ব্যবহার করা চলে, কিন্তু অধিকাংশের ক্ষেত্রে বিদ্যুৎগ্রাহিতা (electrical capacity) খুবই কম হওয়ায় বাস্তবক্ষেত্রে ব্যবহারযোগ্য সঞ্চয়কোষ খুব বেশি পাওয়া যায় না। কেবলমাত্র দু'ধরনের সঞ্চায়ক কোষের ব্যাপক ব্যবহার আছে। দুটিই জারণ-বিজারণ ধরনের সেল। নিচে এদের বর্ণনা দেওয়া হল।

অ্যাসিড সঞ্চায়ক সেল (The acid storage cell) : অ্যাসিড সঞ্চায়ক সেলকে 'লেড সঞ্চায়ক সেল'ও বলা হয়। এই সেলে দুটি লেড ইলেকট্রোড ব্যবহার করা হয়, তার একটি লেড ডাই-অক্সাইড দ্বারা আবৃত থাকে। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হিসাবে 20% H_2SO_4 ($25°C$ উষ্ণতায় আপেক্ষিক গুরুত্ব 1·15) ব্যবহার করা হয়। যদিও এই সেলকে কেবলমাত্র Pb, H_2SO_4, PbO_2 লিখে প্রকাশ করা হয়ে থাকে, তবু একে আরো ভালোভাবে প্রকাশ করা যায় নিচের মত :

$$Pb | PbSO_4(\text{ক}), H_2SO_4 \text{ (জলীয়)}, PbSO_4(\text{ক}), PbO_2(\text{ক}) | Pb$$

ডানদিকের Pb প্রকৃতপক্ষে বৈদ্যুতিক সংযোগরক্ষাকারী ধাতু। সেলটি যখন বিদ্যুৎপ্রবাহ সৃষ্টি করে, অর্থাৎ অবেরণের সময়ে, বিক্রিয়া ঘটে নিম্নরূপ :

বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে, 2 ফ্যারাডের জন্য,

$$Pb + SO_4^{=} = PbSO_4(\text{ক}) + 2e$$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে, 2 ফ্যারাডের জন্য,

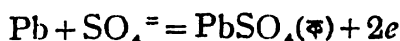
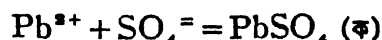
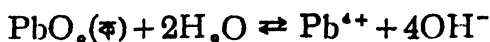
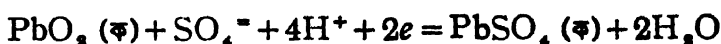
$$PbO_2(\text{ক}) + 2H_2O \rightleftharpoons Pb^{4+} + 4OH^-$$

$$Pb^{4+} + 2e = Pb^{2+}$$

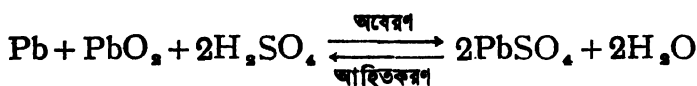
$$Pb^{2+} + SO_4^{=} = PbSO_4 \text{ (ক)}$$

$$4OH^- + 4H^+ = 4H_2O$$

মোট ডানহাতি বিক্রিয়া :

$$PbO_2 \text{ (ক)} + SO_4^{=} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 \text{ (ক)} + 2H_2O$$

দুটি ইলেকট্রোডই প্রতিবর্তী হওয়ায়, সেলকে আহিত করার সময়ে ইলেকট্রোড-বিক্রিয়াগুলি ঠিক বিপরীত হবে। সুতরাং আহিত করার সময়ে

ও অবেরণ ঘটানোর সময়ে সেলের যে যে বিক্রিয়া হবে, তা একটিমাত্র সমীকরণ দ্বারা নিচের মত প্রকাশ করা যায় ঃ

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{আহিতকরণ}}{\overset{\text{অবেরণ}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

এই বিক্রিয়া ঘটবে 2 ফ্যারাডের জন্য।

$Pb|PbSO_4$ ইলেকট্রোডকে 'ঋণাত্মক ইলেকট্রোড' এবং অপরটিকে 'ধনাত্মক ইলেকট্রোড' হিসাবে চিহ্নিত করা হয়। ইলেকট্রোড-বিভব হবে,

$$E_- = E^\circ_{Pb,\,PbSO_4,\,SO_4^=} + \frac{RT}{2F}\ ln\ a_{SO_4^=} \quad \cdots \quad (68)$$

অথবা $$E_- = E^\circ_{Pb,\,Pb^{++}} - \frac{RT}{2F}\ ln\ a_{Pb^{++}} \quad \cdots \quad (69)$$

যেহেতু সেলের মধ্যেকার দ্রবণ $PbSO_4$ দ্বারা সম্পৃক্ত, তাই $a_{Pb^{++}} \propto 1/a_{SO_4^=}$, সুতরাং (68) ও (69) সমীকরণ প্রকৃতপক্ষে একই হবে। (68) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে E_- $SO_4^=$আয়নের সক্রিয়তা (গাঢ়ত্ব) বৃদ্ধির সংগে সংগে বেড়ে যাবে। ফলে সেলের E.M.F.-ও বেড়ে যাবে। পরীক্ষায় দেখা যায় যে H_2SO_4-এর গাঢ়ত্ব বাড়ালে সেলের E.M.F. বাড়ে।

$$-E_+ = -E^\circ_{PbSO_4,\,PbO_2,\,SO_4^=} + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{a_{H^+}{}^4 a_{SO_4^=}}{a_{H_2O}{}^2} \quad (70)$$

$$= -E^\circ_{Pb^{2+},\,Pb^{4+}} + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{a_{Pb^{4+}}}{a_{Pb^{2+}}} \quad \cdots \quad (71)$$

সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. (E) হবে,

$$E = E_- - E_+ = E^\circ_{Pb,\,PbSO_4,\,SO_4^=} - E^\circ_{PbSO_4,\,PbO_2,\,SO_4^{2-}} + \frac{RT}{2F}\ ln\ \frac{a_{H^+}{}^4 a_{SO_4^=}{}^2}{a_{H_2O}{}^2}$$

25°C উষ্ণতায় $E^\circ_{Pb,\,PbSO_4,\,SO_4^=} = +0{\cdot}350$ ভোল্ট এবং

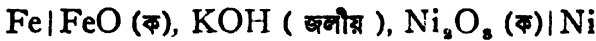
$E^\circ_{PbSO_4,\,PbO_2,\,SO_4^=} = -1{\cdot}68$ ভোল্ট। জলের সক্রিয়তাকে 1 ধরলে, 25°C উষ্ণতায় $E = 0{\cdot}350 + 1{\cdot}68 + 0{\cdot}059\ \log\ a_{H^+}{}^2 a_{SO_4^=}$

$$= 2{\cdot}03 + 0{\cdot}177\ \log\ a \quad \cdots \quad (72)$$

a = দ্রবণে সালফিউরিক অ্যাসিডের গড় সক্রিয়তা, অর্থাৎ $a^3 = a_{H^+}{}^2 a_{SO_4^=}$।

$25°C$ উষ্ণতায় অ্যাসিড সঞ্চায়ক সেলের সালফিউরিক অ্যাসিড দ্রবণের 4·55% গাঢ়ত্ব থেকে 39·70% গাঢ়ত্ব পর্যন্ত E.M.F. 1·876 থেকে 2·148 ভোল্ট পর্যন্ত ক্রমশ বৃদ্ধি পায়। বিক্রিয়াতাপ ΔH-এর মান যথাক্রমে $-85·83$ কিলোক্যালরি থেকে $-96·63$ কিলোক্যালরি পর্যন্ত ক্রমশ বাড়ে।

ক্ষারীয় সঞ্চায়ক সেল বা এডিসন ব্যাটারী (The alkaline storage cell or Edison battery)ঃ এই সেলে তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হিসাবে ব্যবহৃত হয় পটাশিয়াম হাইড্রক্সাইডের দ্রবণ। ঋণাত্মক ও ধনাত্মক ইলেকট্রোড যথাক্রমে আয়রন (Fe) এবং নিকেল সেস্‌কুইঅক্সাইড (Ni_2O_3)। পুরো সেলটি হল

$$Fe|FeO\ (\text{ক}),\ KOH\ (\text{জলীয়}),\ Ni_2O_3\ (\text{ক})|Ni$$

অবেরণের সময়ে 2 ফ্যারাডের জন্য বিক্রিয়া ঘটে নিচের মত ঃ

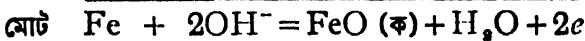
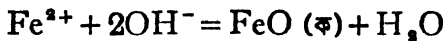
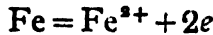
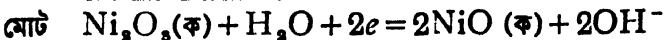
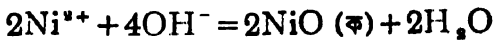
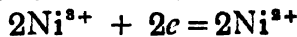
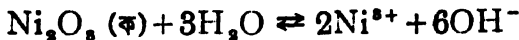
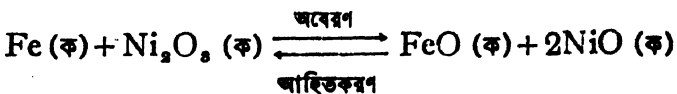
বাঁ-হাতি ইলেকট্রোডে,

$$Fe = Fe^{2+} + 2e$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- = FeO\ (\text{ক}) + H_2O$$
$$\text{মোট}\quad Fe + 2OH^- = FeO\ (\text{ক}) + H_2O + 2e$$

ডানহাতি ইলেকট্রোডে,

$$Ni_2O_3\ (\text{ক}) + 3H_2O \rightleftharpoons 2Ni^{3+} + 6OH^-$$
$$2Ni^{3+} + 2e = 2Ni^{2+}$$
$$2Ni^{2+} + 4OH^- = 2NiO\ (\text{ক}) + 2H_2O$$
$$\text{মোট}\quad Ni_2O_3(\text{ক}) + H_2O + 2e = 2NiO\ (\text{ক}) + 2OH^-$$

সেলবিক্রিয়া হবে,

$$Fe\ (\text{ক}) + Ni_2O_3\ (\text{ক}) \underset{\text{আহিতকরণ}}{\overset{\text{অবেরণ}}{\rightleftharpoons}} FeO\ (\text{ক}) + 2NiO\ (\text{ক})$$

সেলবিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী সব পদার্থই কঠিন হওয়ায় আশা করা যায় যে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. (E) ক্ষারের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল হবে না। বাস্তবক্ষেত্রে ক্ষারের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের ফলে E-এর অতি সামান্য পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়। ক্ষারের গাঢ়ত্ব N থেকে $5N$ করলে $25°C$ উষ্ণতায় সেলের E.M.F. 1·35 ভোল্ট থেকে 1·33 ভোল্টে পরিবর্তিত হয়। এর কারণ

সেলবিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী অক্সাইডসমূহ প্রকৃতপক্ষে সোদক অবস্থায় থাকে, ফলে সেলবিক্রিয়ায় কিছু জলীয় অণুরও স্থানান্তরণ ঘটে।

এই সেলের ইলেকট্রোড-বিভব হবে,

$$E_{-} = E^{\circ}_{Fe, FeO, OH^-} + \frac{RT}{2F} \ ln \ \frac{a_{OH^-}^2}{a_{H_2O}}$$

এবং $$-E_{+} = E^{\circ}_{NiO, Ni_2O_3} - \frac{RT}{2F} \ ln \ \frac{a_{OH^-}^2}{a_{H_2O}} \text{।}$$

সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. হবে,

$$E = E_{-} - E_{+} = E^{\circ}_{Fe, FeO, OH^-} - E^{\circ}_{NiO, Ni_2O_3}$$

$$= +0{\cdot}8 + 0{\cdot}55 = 1{\cdot}33 \text{ ভোল্ট, } 25^{\circ}C \text{ উষ্ণতায় ।}$$

ছদন ও অতিভোল্টেজ
(Polarization and Overvoltage)

তড়িৎ-বৈশ্লেষিক ছদন (Electrolytic polarization)**:** সাম্যাবস্থায় অবস্থিত প্রতিবর্তী ইলেকট্রোডে আয়নমুক্তির (discharge of ions) এবং সেই আয়নসমূহের পুনর্গঠনের হার একই হয়, যখন মণ্ডলে নীট কোন বিদ্যুৎ প্রবাহিত হয় না তখন। কিন্তু যদি অবস্থা এমন হয় যে সাম্যাবস্থায় মণ্ডলের ভিতর দিয়ে কিছুটা বিদ্যুৎ প্রবাহিত হয়, তাহলে ইলেকট্রোডের সাম্যাবস্থা কিয়ৎপরিমাণে বা অধিক পরিমাণে বিনষ্ট হতে পারে। বিদ্যুৎ-প্রবাহের ফলে ইলেকট্রোডের সাম্যাবস্থার এই বিনষ্টিকে বলা হয় **তড়িৎ-বৈশ্লেষিক ছদন** এবং এই অবস্থায় ইলেকট্রোডকে বলা হয় **ছদনিত ইলেকট্রোড** (polarized electrode)। ছদনের প্রকৃত কারণ হল এই যে, ইলেকট্রোড-পৃষ্ঠে ঘটমান এক বা একাধিক ক্রিয়া অন্যান্য ক্রিয়ার চেয়ে অপেক্ষাকৃত শ্লথ হয়ে পড়ে। স্বভাবতই ছদন শ্লথ বিক্রিয়ার প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল হবে। বলা বাহুল্য যে ছদনিত ইলেকট্রোডসমূহ অপ্রতিবর্তী হয়।

দ্রাবণ এবং অবক্ষেপণ বিভব (Dissolution and deposition potentials)**:** M ধাতুকে M^+ আয়নসন্বিত দ্রবণে নিমজ্জিত করলে একটি প্রতিবর্তী M/M^+ ইলেকট্রোড গঠিত হয়। ধরা যাক এর বিভব E। মনে করা যাক এই ইলেকট্রোডকে একটি তড়িৎ-বৈশ্লেষিক সেলের অ্যানোড

করা হল এবং বাইরের কোন E.M.F. উৎসের সংগে একে যুক্ত করা হল। বাইরের এই E.M.F. যখনি E অপেক্ষা অতি সামান্য পরিমাণ বেশি হবে তখনি M-এর দ্রাবণ শুরু হবে। যে বিভবে এই অবস্থায় ধাতুটির দ্রাবণ শুরু হয়, তাকে ঐ ধাতুর **দ্রাবণ বিভব** (dissolution potential) বলা হয়। কোন ধাতুর দ্রাবণ বিভব ঐ ধাতু এবং দ্রাবণের ফলে উৎপন্ন আয়নের সমন্বয়ে গঠিত ইলেকট্রোডের জারণ বিভবের সমান হবে। অপরপক্ষে যদি এই অবস্থায় M/M^+ ইলেকট্রোডটিকে তড়িৎ-বৈশ্লেষিক সেলের ক্যাথোড করা হয়, তাহলে যখনি বাইরের E.M.F. E অপেক্ষা যৎসামান্য কম হয় তখনই আয়নমুক্তি ঘটতে শুরু করে। যে বিভবে আয়নমুক্তি ঘটে সেই বিভবকে ঐ ধাতুর **অবক্ষেপণ বিভব** (deposition potential) বলা হয়। এই অবক্ষেপণ বিভব স্বভাবতই ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভবের সমান হবে। দ্রাবণ ও অবক্ষেপণ বিভব উভয়েই দ্রবণের গাঢ়ত্বের (অর্থাৎ সক্রিয়তার) উপর নির্ভরশীল।

গাঢ়ত্ব ছদন (Concentration polarization) : কোন ধাতুর ক্ষেত্রে তার প্রতিবর্তী বিভব ও পরীক্ষামূলকভাবে নির্ণীত বিভবের পার্থক্য থেকে তার ছদনের পরিমাপ করা যায়। বেশির ভাগ ধাতুর ক্ষেত্রে এই ছদনের পরিমাণ খুব বেশি হয় না। দেখা যায় যে ছদনের পরিমাণ অ্যানোড অপেক্ষা ক্যাথোডে বেশি হয়। এই ছদনের জন্য দায়ী হল ইলেকট্রোডের সন্নিহিত অঞ্চলে গাঢ়ত্বের পরিবর্তন। এই কারণে এইপ্রকার ছদনকে **গাঢ়ত্ব ছদন** বলা হয়। এই ছদনের উৎপত্তি হয় এইভাবে—অ্যানোড থেকে ধাতব আয়ন দ্রবণে প্রবেশ করে ; কিন্তু এই আয়নের ব্যাপনহার অপেক্ষাকৃত কম হলে অ্যানোডের খুব কাছাকাছি অঞ্চলে ক্যাটায়নের সংখ্যা আপেক্ষিকভাবে বেড়ে যায়, ফলে অ্যানোডের বিভবের পরিমাণ বেড়ে যায়। প্রবাহ-ঘনত্ব (current density) যত বেশি হবে, তত বেশি ধাতব আয়নের সৃষ্টি হবে, ফলে ছদনের পরিমাণও যাবে বেড়ে। বিপরীত ঘটনা ঘটে ক্যাথোডে। সেখানে ক্যাটায়নসমূহ ইলেকট্রোডপৃষ্ঠে ধাতুরূপে মুক্ত হয়। কিন্তু দ্রবণ-মধ্যবর্তী অঞ্চল থেকে ক্যাটায়নের ইলেকট্রোডের সন্নিহিত অঞ্চলে আগমনের হার যদি অপেক্ষাকৃত কম হয়, তাহলে ক্যাথোডের কাছাকাছি অঞ্চলে ক্যাটায়নের সংখ্যা আপেক্ষিকভাবে হ্রাস পায়। ফলে ক্যাথোডীয় বিভব বৃদ্ধি পায়।

যেসকল পদ্ধতি প্রয়োগ করলে আয়নের ব্যাপনহার বৃদ্ধি পায়, যেমন

তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের দ্রবণকে নাড়ানো, গাঢ়ত্ব বাড়ানো বা উষ্ণতা বাড়ানো ; সেই-সকল পদ্ধতি প্রয়োগ করে দেখা যায় যে হ্রদনের পরিমাণ কমে যায়। এ-থেকে বোঝা যায় যে আয়নের ব্যাপনহার কম হওয়ার ফলেই গাঢ়ত্ব-হ্রদনের উৎপত্তি ঘটে।

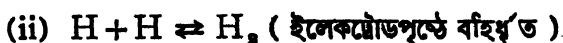
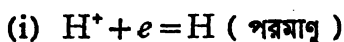
অতিভোল্টেজ (Overvoltage)ঃ জলীয় দ্রবণে অ্যাসিড ও ক্ষারকসমূহের **বিযোজন ভোল্টেজ** (decomposition voltage) $25°C$ উষ্ণতায় মসৃণ প্লাটিনাম ইলেকট্রোড ব্যবহার করলে 1·7 ভোল্টের কাছাকাছি হয়। কিন্তু ইলেকট্রোড হিসাবে অন্য পদার্থ ব্যবহার করলে এই ভোল্টেজের তারতম্য ঘটে। এমনকি ইলেকট্রোডের পৃষ্ঠদেশের কোনরূপ পরিবর্তন ঘটালেও এই ভোল্টেজের তারতম্য লক্ষ্য করা যায়। জলীয় দ্রবণের তড়িৎ-বিশ্লেষণের সময়ে দেখা যায় যে বিযোজন ভোল্টেজ সবচেয়ে কম হয় প্ল্যাটিনীকৃত প্লাটিনাম ইলেকট্রোডের ক্ষেত্রে। জলীয় দ্রবণে অ্যাসিড বা ক্ষারকের তড়িৎ-বিশ্লেষণের ফলে ক্যাথোডে হাইড্রোজেন ও অ্যানোডে অক্সিজেন গ্যাস উদ্ভূত হয়। তত্ত্বীয় দিক থেকে প্রতিবর্তী ইলেকট্রোড ব্যবহার করে এ-ধরনের দ্রবণের ক্ষেত্রে যে ভোল্টেজ পাওয়া যায়, তার চেয়ে পরীক্ষার সময়ে সত্যিকার গ্যাস-উত্থান ঠিক শুরু হবার জন্য যে ভোল্টেজ দরকার হয় সেই ভোল্টেজ যত বেশি হয়, তাকে **অতিভোল্টেজ** (overvoltage) বলা হয়। ধাতব আয়নমুক্তির ক্ষেত্রে অতিভোল্টেজ হবে ধাতুর প্রতিবর্তী অবক্ষেপণ বিভব এবং প্রকৃত যে বিভবে আয়নমুক্তি শুরু হয় তার পার্থক্য।

অ্যানোডীয় বা ক্যাথোডীয় অতিভোল্টেজ সাধারণত নিম্নোক্ত তিনটি উপাদানের উপর নির্ভর করেঃ (i) ইলেকট্রোড হিসাবে ব্যবহৃত ধাতুর এবং তার পৃষ্ঠের প্রকৃতি, (ii) যে পদার্থ মুক্ত হয় তার প্রকৃতি এবং ভৌত অবস্থা এবং (iii) প্রবাহ-ঘনত্ব ও উষ্ণতা।

অতিভোল্টেজের কারণ হিসাবে বলা যায় যে আয়নমুক্তি পর্যন্ত ইলেকট্রোড-পৃষ্ঠের কাছাকাছি অঞ্চলে যে যে মধ্যবর্তী ক্রিয়া সংঘটিত হয় তার মধ্যে কোন একটি শ্লথগতিসম্পন্ন হয়ে পড়ে। তার ফলে মোট ক্রিয়াটির হার হ্রাস পায়। ফলে অতিভোল্টেজ দেখা দেয়। যেমন হাইড্রোজেন গ্যাসের উত্থান ঘটে নিম্নোক্ত ক্রিয়াগুলির মোট ফলস্বরূপ। এর মধ্যে যে-কোন একটি ক্রিয়া শ্লথগতিসম্পন্ন হলেই অতিভোল্টেজ দেখা দেবে।

(i) $H^+ + e = H$ (পরমাণু)

(ii) $H + H \rightleftharpoons H_2$ (ইলেকট্রোডপৃষ্ঠে বহির্ধৃত)

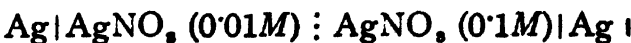
(iii) H_2 (বাহির্ভ্ত) $= H_2$ (গ্যাস)

(i) ও (iii) ক্রিয়াদ্বয় অত্যন্ত দ্রুত সংঘটিত হয়। (ii) ক্রিয়াটি মন্থরগতি-সম্পন্ন হওয়ায় হাইড্রোজেন গ্যাস উত্থানজনিত অতিভোল্টেজ দেখা যায়। (ii) বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা দ্রুত প্রতিষ্ঠিত না হওয়ায় ইলেকট্রোডের প্রতিবর্তিতা নষ্ট হয়। যদি ইলেকট্রোড হিসাবে এমন পদার্থ ব্যবহার করা হয়, যা $H + H \rightleftharpoons H_2$ সাম্য দ্রুত প্রতিষ্ঠিত হতে সাহায্য করে, তাহলে হাইড্রোজেন অভিভোল্টেজ কমে যায়। প্ল্যাটিনীকৃত প্লাটিনাম ইলেকট্রোড হিসাবে ব্যবহার করলে এই সাম্য দ্রুত প্রতিষ্ঠিত হয়। ফলে এই ইলেকট্রোডে হাইড্রোজেন অতিভোল্টেজ ন্যূনতম হয়।

তালিকা 9·3. 25°C উষ্ণতায় ক্যাথোডীয় ও অ্যানোডীয় অতিভোল্টেজ

ইলেকট্রোড	হাইড্রোজেন অতিভোল্টেজ	অক্সিজেন অতিভোল্টেজ
প্ল্যাটিনীকৃত প্লাটিনাম	~0·00 ভোল্ট	0·25 ভোল্ট
প্যালাডিয়াম	~0·00	0·43
গোল্ড	0·02	0·53
মসৃণ প্লাটিনাম	0·09	0·45
নিকেল	0·21	0·06
লেড	0·64	0·31

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. 25°C উষ্ণতায় সর্বক্ষেত্রে সিলভার আয়নের সক্রিয়তা গুণাংক = 1 ধরে এবং তরল-সংযোগ বিভব উপেক্ষা করে নিম্নলিখিত গাঢ়তা সেলের E.M.F. হিসাব কর:

$$Ag | AgNO_3\ (0{\cdot}01M) \vdots AgNO_3\ (0{\cdot}1M) | Ag$$ ।

[0·059 ভোল্ট]

2. নিম্নোক্ত বিক্রিয়াগুলি ঘটে এমন গ্যালভানীয় সেল তৈরী কর (প্রতি ইলেকট্রোডে বিক্রিয়ার উল্লেখ কর) ঃ

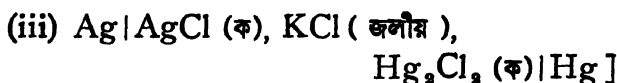
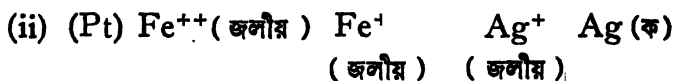
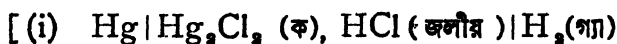
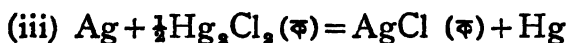
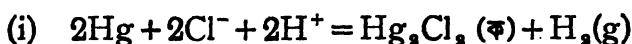
(i) $2Hg + 2Cl^- + 2H^+ = Hg_2Cl_2$ (ক) + H_2(g)

(ii) $Ag^+ + Fe^{++} = Ag$ (ক) + Fe^{+++}

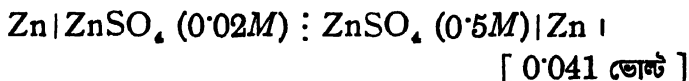
(iii) $Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2$ (ক) = AgCl (ক) + Hg

[(i) $Hg | Hg_2Cl_2$ (ক), HCl (জলীয়) | H_2(গ্যা)

(ii) (Pt) Fe^{++}(জলীয়) Fe^{+} (জলীয়) Ag^+ (জলীয়) Ag (ক)

(iii) Ag | AgCl (ক), KCl (জলীয়), Hg_2Cl_2 (ক) | Hg]

3. $25°C$ উষ্ণতায় তরল-সংযোগ বিভব উপেক্ষা করে এবং সব আয়নের সক্রিয়তা গুণাংককে এক ধরে নিম্নোক্ত সেলটির E.M.F. হিসাব কর ঃ

$Zn | ZnSO_4$ $(0·02M)$ ⋮ $ZnSO_4$ $(0·5M) | Zn$ ।

[0·041 ভোল্ট]

4. Zn | $ZnCl_2$ $(m = 0·01021)$, AgCl (ক) | Ag সেলের E.M.F. $25°C$ উষ্ণতায় 1·1558 ভোল্ট । $ZnCl_2$ দ্রবণে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাংক কত ? দেওয়া আছে, $25°C$ উষ্ণতায় $E^\circ_{Zn, Zn^{2+}} = 0·761$ এবং $E^\circ_{Ag, AgCl, Cl^-} = -0·2224$ ভোল্ট । [$\gamma_\pm = 0·591$]

5. Sn^{2+} আয়নের 0·1 মোল্যাল দ্রবণে সূক্ষ্মবিভাজিত Ni যোগ করা হল। $25°C$ উষ্ণতায় যখন সাম্য প্রতিষ্ঠিত হবে তখন Ni^{2+} এবং Sn^{2+} আয়নদ্বয়ের সক্রিয়তা কিরূপ হবে ? হিসাবের সুবিধার জন্য মোল্যালিটি ও সক্রিয়তা সমান ধরা যেতে পারে। দেওয়া আছে, $E^\circ_{Ni, Ni^{2+}} = 0·236$ এবং $E^\circ_{Sn, Sn^{2+}} = 0·140$ ভোল্ট, $25°C$ উষ্ণতায় ।

[0·10, $5·759 \times 10^{-5}$ গ্রা. আয়ন/লি.]

6. $25°C$ উষ্ণতায় Pb | $PbSO_4$(ক) $Na_2SO_4(M/10)$ | NaI $(M/20)$, PbI_2 (ক) | Pb সেলটির E.M.F. = 0·0281 ভোল্ট। সেলবিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক নির্ণয় কর। [0·224]

7. $25°C$ উষ্ণতায় Ag/AgCl(ক), KCl ($0·05m, \gamma_{\pm}=0·84$) ⋮ KNO_3, $AgNO_3$ ($m=0·1$, $\gamma_{\pm}=0·723$)/Ag সেলটির E.M.F. 0·4312 ভোল্ট। AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফল হিসাব কর।
[$1·528\times10^{-10}$]

8. ডোসনম্যান ক্যালোমেল ইলেকট্রোড | বাফার $pH=3·5$ | + কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড

নিম্নলিখিত উপাত্তসমূহ অবলম্বনে $25°C$ উষ্ণতায় উপরোক্ত সেলের E.M.F. নির্ণয় কর। $E°_{\text{কুইনহাইড্রোন}}=-0·699$ ভোল্ট এবং $E°_{\text{ক্যালোমেল}}=-0·268$ ভোল্ট, $25°C$ উষ্ণতায়। [0·1665 ভোল্ট]

9. $25°C$ উষ্ণতায় Pt | Fe^{2+}, Fe^{3+} ইলেকট্রোডটির জারণ বিভব হিসাব কর। আয়রনের 10% জারিত অবস্থায় আছে মনে কর। ইলেকট্রোডটির প্রমাণ বিজারণ বিভব, $25°C$ উষ্ণতায়, $+0·771$ ভোল্ট ধর।

[$-0·714$ ভোল্ট]

10. $25°C$ উষ্ণতায় আয়রনের শতকরা 25 ভাগ জারিত অবস্থায় আছে মনে করে ফেরিক-ফেরাস আয়ন ইলেকট্রোডের বিভব নির্ণয় কর। $25°C$ উষ্ণতায় ইলেকট্রোডটির প্রমাণ বিজারণ বিভব $=+0·771$ ভোল্ট।

[$+0·7423$ ভোল্ট]

11. Cu, Cu^{++} ‖ Fe^{++}, Fe^{+++}, Pt সেলের প্রতি ইলেকট্রোডের বিক্রিয়া লিপিবদ্ধ কর। $25°C$ উষ্ণতায় $E°_{Cu, Cu^{++}}=-0·340$ এবং $E°_{Fe^{++}, Fe^{+++}}=-0·771$ ভোল্ট ধরে ঐ উষ্ণতায় সেলটির E.M.F. এবং সেলবিক্রিয়ার প্রমাণ মুক্তশক্তি-পরিবর্তন নির্ণয় কর।

[$+0·431$ ভোল্ট ; $-19·87$ কি. ক্যা.]

12. উপরোক্ত সেলে সকল পদার্থ প্রমাণ অবস্থায় থাকলে সেলবিক্রিয়া কোন্ মুখে ঘটবে ? Fe^{+++}, Fe^{++}-এর সক্রিয়তা অনুপাত কত হলে বিক্রিয়াটি বিপরীত মুখে অগ্রসর হবে ?

[বাম থেকে ডাইনে ; $< 5·18\times10^{-8}$]

13. Ag | AgCl (ক) KCl ($0·01M$) ⋮ KCl ($0·025M$), AgCl (ক) | Ag —এই বহনসমন্বিত সেলটির, $25°C$ উষ্ণতায়, E.M.F. $-0·02434$ ভোল্ট। একই প্রান্তিক ইলেকট্রোডদ্বয়-বিশিষ্ট, কিন্তু বহনবর্জিত

সেলের E.M.F. ঐ একই উষ্ণতায় $-0{\cdot}04963$ ভোল্ট। K^+ এবং Cl^- আয়নের গড় বহনাংক নির্ণয় কর। [0·49 ; 0·51]

14. নিম্নোক্ত সেলসমূহে প্রতি ইলেকট্রোডের বিভব এবং সমগ্র সেলের E.M.F. $25°C$ উষ্ণতায় নির্ণয় কর:

(i) Cd, Cd^{++} $(a=0{\cdot}1)$ ‖ $Cl^-$$(a=0{\cdot}5)$, Cl_2 (1 অ্যাটমস), Pt ;

(ii) Pt, Cu^+ $(a=10^{-5})$, $Cu^{++}$$(a=0{\cdot}1)$ ‖ Cu^{++} $(a=0{\cdot}05)$, Cu।

দেওয়া আছে, $25°C$ উষ্ণতায়, $E°_{Cd, Cd^{2+}}=+0{\cdot}402$; $E°_{Cu^+, Cu^{++}}=-0{\cdot}16$; $E°_{Cu, Cu^{2+}}=-0{\cdot}340$ এবং $E°_{Cl_2, Cl^-}=-1{\cdot}358$ ভোল্ট।

[(i) +0·461, +1·376, +1·837,
(ii) −0·397, +0·301, −0·096]

দশম অধ্যায়

আয়নীয় সাম্য (Ionic Equilibrium)

অস্টওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র (Ostwald's dilution law): দ্রবীভূত অবস্থায় ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজনের ক্ষেত্রে দেখা যায় যে দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি পেলে দ্রাবের বিয়োজন অংক বেড়ে যায়। নিচের ব্যাখ্যা থেকে এর কারণ বোঝা যায়। ধরা যাক HA একটি ক্ষীণ অ্যাসিড। সুতরাং এর বিয়োজন হবে,

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

অবিয়োজিত অণু HA এবং উৎপন্ন আয়নসমূহ H^+ এবং A^--এর মধ্যে একটি সাম্যাবস্থা বিদ্যমান থাকে। এক্ষেত্রে ভরপ্রভাব সূত্র প্রয়োগ করে সাম্যধ্রুবক, এক্ষেত্রে যার নাম অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক, K_a পাওয়া যায় নিচের সমীকরণ অনুসারে:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \quad \cdots \quad (1)$$

a সক্রিয়তা, c মোলার গাঢ়ত্ব এবং f সক্রিয়তা গুণাংক নির্দেশক। যথেষ্ট লঘু দ্রবণে f-মান প্রতিক্ষেত্রে 1 হবে ধরে নিলে,

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \quad \cdots \quad (2)$$

বিয়োজন অংক α এবং প্রারম্ভিক HA-গাঢ়ত্ব c গ্রাম অণু প্রতি লিটার হলে সাম্যাবস্থায় $c_{HA} = (1-\alpha)c$ এবং $c_{H^+} = c_{A^-} = \alpha c$। সুতরাং

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \quad \cdots \quad (3)$$

এই সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, K_a ধ্রুবক হওয়ায়, মোলার গাঢ়ত্ব c হ্রাস পেলে বিয়োজন অংক α বৃদ্ধি পায়। এটিই **অস্টওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র**। এই সূত্র ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। দ্রবণের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পেলে মোলার গাঢ়ত্বের পরিবর্তে সক্রিয়তা ব্যবহার করতে হয় এবং সেক্ষেত্রে (2) নং সমীকরণ দ্বারা প্রদত্ত K_a-মান ধ্রুবক থাকে না।

অধিক গাঢ়ত্বে (2) নং সমীকরণ দ্বারা প্রদত্ত K_a-কে K_a' লিখলে (1) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$K_a = K_a' \cdot \frac{f_{H^+} f_{A^-}}{f_{HA}} \quad \cdots \quad (4)$$

H^+ এবং A^- আয়নের গড় সক্রিয়তা গুণাংক f হলে, অর্থাৎ $f_{H^+} f_{A^-} = f^2$ হলে এবং অবিয়োজিত HA অণুর সক্রিয়তা গুণাংক 1 ধরলে,

$$K_a = K_a' f^2 \quad \cdots \quad (5)$$

ডিবাই-হুকেল সীমান্থ সমীকরণ থেকে এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে পাওয়া যায়,

$$\log f = -0{\cdot}509 \sqrt{\alpha c} \quad \cdots \quad (6)$$

সুতরাং $$\log K_a' \doteq \log K_a + 1{\cdot}018 \sqrt{\alpha c} \quad \cdots \quad (7)$$

অ্যাসেটিক অ্যাসিড নিয়ে বিভিন্ন গাঢ়ত্বে পরীক্ষা করে দেখা যায় যে যদিও K_a' ধ্রুবক থাকে না, K_a প্রায় সর্বক্ষেত্রে একই হয় এবং $25°C$ উষ্ণতায় K_a-এর মান $1{\cdot}75 \times 10^{-5}$ পাওয়া যায়।

গাঢ়ত্ব সাম্যধ্রুবক K_a' নির্ণয়ের জন্য লঘুতা সূত্রের সাহায্য নেওয়া হয়। c গাঢ়ত্বে দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিত Λ এবং অসীম লঘুতায় এই মান Λ_0 হলে, $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ হবে। সুতরাং (3) নং সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যায়,

$$K_a' = \frac{(\Lambda/\Lambda_0)^2 c}{1 - \Lambda/\Lambda_0} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} \quad \cdots \quad (8)$$

অতএব পরিবাহিতা পরিমাপ থেকে K_a' নির্ণয় করা যাবে। অতিক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে $\alpha \ll 1$ হওয়ায়, লেখা যায়,

$$K_a' = \alpha^2 c$$

বা $$\alpha = \sqrt{K_a'/c} \quad \cdots \quad (9)$$

অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়নীকরণ (Ionization of acids and bases)ঃ অ্যাসিড আয়নিত হয় এইভাবে, $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$। এই অ্যাসিডের বিয়োজনের ক্ষেত্রে সাম্যধ্রুবককে **আয়নীকরণ** বা **বিয়োজন ধ্রুবকও** বলা হয়। একে সাধারণত K_a দ্বারা চিহ্নিত করা হয় এবং K_a প্রকাশিত হয় (1) এবং (3) নং সমীকরণ দ্বারা।

ক্ষারক BOH-এর আয়নীকরণ হয় এইভাবে, $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$।
এর আয়নীকরণ বা বিয়োজন ধ্রুবক (K_b) একই ভাবে পাওয়া যায়,

$$K_b = \frac{a_{B^+}a_{OH^-}}{a_{BOH}} = \frac{c_{B^+}c_{OH^-}}{c_{BOH}} \cdot \frac{f_{B^+}f_{OH^-}}{f_{BOH}} \quad \cdots \quad (10)$$

প্রত্যেকের f-মান 1 ধরলে,

$$K_b = \frac{c_{B^+}c_{OH^-}}{c_{BOH}} \quad \cdots \quad (11)$$

(1), (3), (10) এবং (11) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে, যে অ্যাসিড বা ক্ষারকের বিয়োজন মাত্রা যত বেশি, তার বিয়োজন ধ্রুবকের মান তত বেশি। সুতরাং K-মান অ্যাসিড বা ক্ষারকের তীব্রতা পরিমাপক, কারণ যে অ্যাসিড বা ক্ষারকের বিয়োজনমাত্রা যত বেশি, সেই অ্যাসিড বা ক্ষারক তত বেশি তীব্র। অনেক ক্ষেত্রে K-মানের পরিবর্তে $pK(=-\log K)$-মান ব্যবহার করা হয়। স্পষ্টতই pK-মান বেশি হলে অ্যাসিড বা ক্ষারক ক্ষীণ হবে, আর pK-মান কম হলে অ্যাসিড বা ক্ষারক তীব্র হবে।

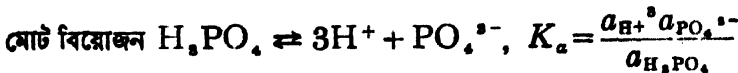
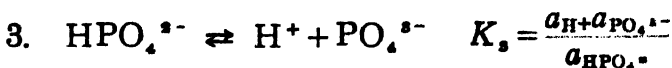
অ্যাসিড বা ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবক আসলে বিয়োজন বিক্রিয়ার সাম্য-ধ্রুবক হওয়ায়, এই ধ্রুবক (অর্থাৎ K_a এবং K_b) উষ্ণতার উপরে নির্ভরশীল হবে।

বহুক্ষারীয় অ্যাসিড স্তরে স্তরে বিয়োজিত হয় এবং প্রতি স্তরের জন্য একটি সাম্যধ্রুবক পাওয়া যায়। আবার সর্বমোট বিয়োজনের জন্যও একটি সাম্যধ্রুবক হিসাব করা যায়। যেমন ফসফরিক অ্যাসিড, H_3PO_4-এর ত্রিস্তর বিয়োজন নিচের মত দেখানো যায়ঃ

1. $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $\quad K_1 = \frac{a_{H^+}a_{H_2PO_4^-}}{a_{H_3PO_4}}$

2. $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^=$ $\quad K_2 = \frac{a_{H^+}a_{HPO_4^=}}{a_{H_2PO_4^-}}$

3. $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $\quad K_3 = \frac{a_{H^+}a_{PO_4^{3-}}}{a_{HPO_4^=}}$

মোট বিয়োজন $H_3PO_4 \rightleftharpoons 3H^+ + PO_4^{3-}$, $K_a = \frac{a_{H^+}^3 a_{PO_4^{3-}}}{a_{H_3PO_4}}$

উপরের K-সমীকরণগুলি থেকে পাওয়া যায়,

$$K_a = K_1K_2K_3$$

বা $$pKa = pK_1 + pK_2 + pK_3 \quad \cdots \quad (12)$$

(10·1) নং তালিকায় কয়েকটি অ্যাসিড ও ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবকের মান লিপিবদ্ধ করা হল :

তালিকা 10·1. 25°C উষ্ণতায় বিয়োজন ধ্রুবক

অ্যাসিড	K_a	ক্ষারক	K_b
অ্যাসেটিক	$1{\cdot}75\times10^{-5}$	অ্যামোনিয়া	$1{\cdot}74\times10^{-5}$
বেনজোয়িক	$6{\cdot}31\times10^{-5}$	অ্যানিলিন	$4{\cdot}10\times10^{-10}$
মোনোক্লোরো অ্যাসেটিক	$1{\cdot}33\times10^{-3}$	ডাইমিথাইল অ্যানিলিন	$6{\cdot}90\times10^{-14}$
	K_1	K_2	K_3
কার্বনিক	$4{\cdot}47\times10^{-7}$	$5{\cdot}62\times10^{-11}$	—
হাইড্রোসালফিউরিক	$9{\cdot}1\times10^{-8}$	$1{\cdot}20\times10^{-15}$	—
ফসফরিক	$7{\cdot}52\times10^{-3}$	$6{\cdot}22\times10^{-8}$	$4{\cdot}80\times10^{-13}$

pH পরিমাপের দ্বারা বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয় (Determination of dissociation constants by measurement of pH) : এই পদ্ধতিতে অ্যাসিড ও তার লবণের (তীব্র ক্ষারক যোগে উৎপন্ন) মিশ্রিত দ্রবণ নেওয়া হয়। এরূপ একাধিক দ্রবণ নিয়ে পরীক্ষা করা হয়। pH মাপনের E.M.F.-পদ্ধতি পরে আলোচিত হবে। এখানে এই পদ্ধতির অন্তর্নিহিত তাত্ত্বিক নীতিটি বর্ণনা করা হল।

ধরা যাক একটি ক্ষীণ অ্যাসিড HA নেওয়া হল। এর দ্রবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব (মোল্যালিটি) $=a$। এর মধ্যে b পরিমাণ তীব্র এক-আম্লিক ক্ষারক MOH যোগ করা হল। এর ফলে দ্রবণে M^+ আয়নের মোল্যালিটি m_{M^+} হবে b-এর সমান, কারণ উৎপন্ন লবণ MA-কে সম্পূর্ণ বিয়োজিত মনে করা যায়। A^- আয়ন তৈরী হবে HA-এর আংশিক প্রশমনের ফলে।

সুতরাং $\quad a = m_{HA} + m_{A^-}$ (m = মোল্যালিটি) $\quad\cdots\quad$ (12a)

যেহেতু দ্রবণটি তড়িৎপ্রশম, অতএব

$$m_{M^+} + m_{H^+} = m_{A^-} + m_{OH^-}$$

অর্থাৎ $\quad b + m_{H^+} = m_{A^-} + m_{OH^-} \quad\cdots\quad$ (12b)

অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক K_a হলে,

(অ্যাসিডের বিয়োজন $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$)

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$ (γ = সক্রিয়তা গুণাংক)।

(12a) এবং (12b) সমীকরণের সাহায্যে এই সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$a_{H^+} = K_a \frac{a - b - m_{H^+} + m_{OH^-}}{b + m_{H^+} - m_{OH^-}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}}$$

$$= K_a \cdot \frac{a - B}{B} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \cdots \quad (12c)$$

এখানে $B \equiv b + m_{H^+} - m_{OH^-}$ ।

(12c) সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$-\log a_{H^+} = -\log K_a + \log \frac{B}{a-B} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

অর্থাৎ $$pH = pK_a + \log \frac{B}{a-B} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \cdots \quad (12d)$$

কারণ $pH = -\log a_{H^+}$ এবং $pK_a = -\log K_a$ ।

B নির্ণয় করা হয় নিচের মত। অ্যাসিডের শক্তি যদি মাঝারি হয়, তাহলে $m_{H^+} > 10^{-4}$ গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার হবে। $m_{OH^-} > 10^{-10}$ গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার হবে এবং m_{OH^-} উপেক্ষণীয় হবে। তখন $B = b + m_{H^+}$. অতিক্ষীণ অ্যাসিডের ক্ষেত্রে $m_{H^+} < 10^{-10}$ এবং $m_{OH^-} > 10^{-4}$ গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার হবে। ফলে, $B = b + m_{OH^-}$ হবে। এই দুটি প্রান্তিক ফলের মাঝামাঝি ক্ষেত্রে m_{H^+} এবং m_{OH^+}-এর মান এমনই হবে যে $m_{H^+} - m_{OH^-}$ খুবই কম হবে এবং একে উপেক্ষা করা যাবে, অর্থাৎ তখন $B = b$ হবে। a এবং b যথাক্রমে গৃহীত অ্যাসিড ও ক্ষারকের পরিমাণ। m_{H^+} এবং m_{OH^-} নির্ণয় করা হয় $m_{H^+} = a_{H^+}/\gamma_{H^+}$ এবং $m_{H^+} m_{OH^-} = 10^{-14}$ (25°C উষ্ণতায়) সম্পর্ক দুটি থেকে। a_{H^+} দ্রবণের pH থেকে পাওয়া যায় এবং γ_{H^+}-এর মান নির্ণয় করা হয় ডিবাই-হুকেল সীমান্ত সমীকরণ প্রয়োগ করে।

(12d) সমীকরণ থেকে $\log \gamma_{A^-}/\gamma_{HA}$ রাশিটি বাদ দিলে, যে

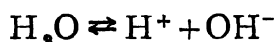
pK_a-মান পাওয়া যাবে তা প্রকৃত pK_a-মান হবে না, হবে আসন্ন pK_a-মান। একে pk_a লিখলে, হবে :

$$pH = pk_a + \log \frac{B}{a-B} \quad \cdots \quad (12e)$$

pH, a এবং B-এর মানের সাহায্যে pk_a নির্ণয় করা যাবে।

অসীম লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে $\gamma_{A^-}/\gamma_{HA} = 1$ হবে। কেবলমাত্র সেই অবস্থায় $pk_a = pK_a$ হবে। বিভিন্ন দ্রবণ-মিশ্রণের ক্ষেত্রে প্রাপ্ত pk_a-মানসমূহকে দ্রবণসমূহের আয়নীয় শক্তির বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায়, তাকে μ (আয়নীয় শক্তি) $= 0$ পর্যন্ত, অর্থাৎ অসীম লঘুতা পর্যন্ত, বর্ধিত করে pk_a-অক্ষে যে ছেদক পাওয়া যাবে তার মান হবে pK_a-এর সমান। এইভাবে pK_a এবং ফলতঃ K_a নির্ণয় করা যায়।

জলের আয়নীকরণ (Ionization of water) : বিশুদ্ধ জল অতি সামান্য পরিমাণে হলেও তড়িৎ পরিবহণ করে। এর দ্বারা প্রমাণ হয় যে, জল সামান্য পরিমাণে আয়নিত। এ-ছাড়া অ্যাসিড (H^+) ও ক্ষারক (OH^-) দ্বারা অনুঘটনযোগ্য বিক্রিয়াসমূহ কম মাত্রায় হলেও জল দ্বারা অনুঘটিত হয়। জল যে লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ ঘটায় তা জলের পক্ষে আয়নিত অবস্থায় থাকার ফলেই সম্ভব হয়। জলের আয়নীকরণের ফলে পাওয়া যায় H^+ ও OH^- আয়ন। H^+ আয়ন সর্বদাই H_3O^+ হিসাবে থাকে। সুবিধার জন্য আমরা H^+ ব্যবহার করবো :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

এই আয়নীকরণের জন্য ধ্রুবক (K) হবে,

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad \cdots \quad (13)$$

বিশুদ্ধ জল ও জলীয় মাধ্যমে জলের সক্রিয়তা ধ্রুবক হওয়ায়,

$$K_w = a_{H^+}\, a_{OH^-} = \text{ধ্রুবক} \quad \cdots \quad (14)$$

এখানে $K_w = K . a_{H_2O}$। K_w-কে **জলের আয়নীয় গুণফল** (ionic product of water) বলা হয়।

জলীয় মাধ্যমে, অর্থাৎ দ্রবণে জলের সক্রিয়তা সর্বক্ষেত্রে 1 হয় না। জলের সক্রিয়তা হল p/p^0 ; p ও p^0 নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যথাক্রমে জলীয়

দ্রবণের ও জলের বাষ্পচাপ। p/p^0-এর মান অধিকাংশ ক্ষেত্রে 0·98-এর কাছাকাছি হয়।

(14) নং সমীকরণ থেকে দেখা যাচ্ছে যে জলীয় দ্রবণে H^+ ও OH^- আয়নের সক্রিয়তার গুণফল ধ্রুবক হবে। যেহেতু K_w একপ্রকারের সাম্যধ্রুবক, সেইজন্য K_w উষ্ণতার সংগে পরিবর্তিত হয়। f যদি সক্রিয়তা গুণাংক নির্দেশক হয়, তাহলে

$$K_w = c_{H^+} c_{OH^-} . f_{H^+} f_{OH^-} \quad \cdots \quad (15)$$

জলীয় দ্রবণে আয়নের পরিমাণ অত্যাধিক না হলে H^+ ও OH^- আয়নের সক্রিয়তা গুণাংক 1-এর খুব কাছাকাছি হয়। সেক্ষেত্রে K_w-এর পরিবর্তে k_w লিখে পাওয়া যায়,

$$k_w = c_{H^+} c_{OH^-} \quad \cdots \quad (16)$$

$25°C$ উষ্ণতায় k_w-এর পরীক্ষামূলক মান 10^{-14}। বিশুদ্ধ জলে যেহেতু H^+ ও OH^- আয়নের সংখ্যা সমান হবে, অতএব $25°C$ উষ্ণতায়

$c_{H^+}^2 = 10^{-14}$ বা $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$ গ্রাম আয়ন/লিটার।

জলের আয়নীয় গুণফলের পরীক্ষামূলক নির্ণয় (Experimental determination of the ionic product of water) : কোলরাশ এবং হেইডভাইলার (Kohlrausch and Heydweiller, 1894) আটচল্লিশবার পরপর পাতিত করার পরে সাধারণ জল থেকে যে বিশুদ্ধ জল পান $18°C$ উষ্ণতায়, তার বিশিষ্ট পরিবাহিতা (κ) হয় $0·043 \times 10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$। কিন্তু তাঁরা মনে করেন যে এর মধ্যেও সামান্য অশুদ্ধি থেকে গিয়েছিল এবং বিশিষ্ট পরিবাহিতা সংশোধিত করে দাঁড়ায় $0·0384 \times 10^{-6}$ ওম্$^{-1}$ সেমি.$^{-1}$। যেহেতু অতিবিশুদ্ধ জলে H^+ ও OH^- আয়নের সংখ্যা খুবই কম, সেইজন্য এইপ্রকার জলের তুল্যাংক পরিবাহিতা Λ-কে অসীম লঘুতায় তুল্যাংক পরিবাহিতা Λ_0-এর সমান ধরা যায়। $18°C$ উষ্ণতায় অসীম লঘুতায় আয়নীয় পরিবাহিতা হল, H^+-এর 315·2 এবং OH^- আয়নের 173·8 ওম্$^{-1}$ সেমি.^{2}। সুতরাং $\Lambda_0 = 315·2 + 173·8 = 489·0$ ওম্$^{-1}$ সেমি.^{2}। c যদি জলে H^+ বা OH^- আয়নের গাঢ়ত্ব হয়, তাহলে

$$c = \frac{1000\kappa}{\wedge_o} = \frac{1000 \times 0{\cdot}0384 \times 10^{-6}}{489{\cdot}0}$$

$$= 0{\cdot}78 \times 10^{-7} \text{ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার।}$$

সুতরাং $\qquad k_w = c_{H^+} c_{OH^-} = 0{\cdot}61 \times 10^{-14}$

আয়নসমূহের সক্রিয়তা গুণাংক এই অবস্থায় 1-এর খুবই কাছাকাছি হওয়ায় এই মানকে K_w-এর মান হিসাবে ধরা যায়। বিভিন্ন উষ্ণতায় জলের বিশিষ্ট পরিবাহিতা ও K_w-মান (10.2) নং তালিকায় দেওয়া হল।

তালিকা 10·2. জলের বিশিষ্ট পরিবাহিতা ও আয়নীয় গুণফল

উষ্ণতা °C	0	18	25	34	50
$\kappa \times 10^6$	0·015	0·043	0·062	0·095	0·187 ওম্$^{-1}$ সে.মি.$^{-1}$
$K_w \times 10^{14}$	0·12	0·61	1·04	2·05	5·66

E.M.F. পদ্ধতিতে জলের আয়নীয় গুণফল নিচের মত নির্ণয় করা যায়। তরল-সংযোগ সহ নিচের মত একটি সেল কল্পনা করা যাক। মনে করা যাক তরল-সংযোগ লবণসেতু দ্বারা সম্পূর্ণভাবে নিরসন করা হল।

H_2 (1 অ্যাটমস) | KOH(0·01N) || HCl (0·01N) | H_2(1 অ্যাটমস)

a' এবং a'' যথাক্রমে বাঁ-হাতি ও ডানহাতি ইলেকট্রোডের আয়নসমূহের সক্রিয়তা নির্দেশক হলে, এই সেলের E.M.F., E, পাওয়া যাবে নিচের সমীকরণ অনুসারে :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}} \qquad \cdots \qquad (17)$$

$$= \frac{RT}{F} \quad \frac{a'_{H^+} a''_{OH^-}}{a''_{H^+} a''_{OH^-}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+} a''_{OH^-}}{K_w} \qquad (18)$$

0·01N দ্রবণে KOH বা HCl-এর গড় সক্রিয়তা গুণাংক প্রমাণ পদ্ধতিতে নির্ণয় করে পাওয়া যায় 0·093। সুতরাং a'_{H^+} এবং a''_{OH^-}-এর প্রত্যেকের মান হবে 0·0093। সেলের সম্পূর্ণ E.M.F. পাওয়া যায় 25°C উষ্ণতায় +0·5874 ভোল্ট। অতএব 25°C উষ্ণতায়

$$0{\cdot}5874 = 0{\cdot}059 \log \frac{(0{\cdot}0093)^2}{K_w}$$

বা $\qquad K_w = 0{\cdot}96 \times 10^{-}$

নিচের সেল ব্যবহার করে বেশ সন্তোষজনকভাবে K_w নির্ণয় করা যায়ঃ

H_2 (1 অ্যাটমস)| MOH (m_1)||MCl (m_2), AgCl (ক)| Ag

M যে কোন ক্ষারীয় ধাতু। m_1 এবং m_2 মোল্যালিটি নির্দেশক। এই সেলের E.M.F. হবে,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\, ln\, a_{H^+}a_{Cl^-}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\, ln\, K_w - \frac{RT}{F}\, ln\, \frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$= E^\circ - \frac{RT}{F}\, ln\, K_w - \frac{RT}{F}\, ln\, \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - \frac{RT}{F}\, ln\, \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \qquad (19)$$

γ সক্রিয়তা গুণাংক নির্দেশক। (19) নং সমীকরণ থেকে 25°C উষ্ণতায় পাওয়া যায়,

$$E - E^\circ + 0{\cdot}059\, \log \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -0{\cdot}059\, \log K_w$$

$$-0{\cdot}059\, \log \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}}$$

বা $$\frac{E - E^\circ}{0{\cdot}059} + \log \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} = -\log K_w - \log \frac{\gamma_{Cl^-}}{\gamma_{OH^-}} \qquad (20)$$

এই সমীকরণ নির্ণয় করার সময়ে তরলসংযোগ বিভব ধরা হয়নি। তরল-সংযোগ প্রমাণ উপায় অবলম্বন করে নিরসন করা হয়। অতিলঘু দ্রবণে সক্রিয়তা গুণাংক 1 হওয়ায়, (20) নং সমীকরণের ডানদিক $-\log K_w$-এর সমান হবে। MOH এবং MCl তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হওয়ায় দ্রবণে সম্পূর্ণ আয়নিত অবস্থায় থাকে এবং m_{Cl^-} ও m_{OH^-} যথাক্রমে m_2 ও m_1-এর সমান হয়। সেলের প্রমাণ E.M.F., E°, Ag, AgCl, Cl^- ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভবের সমান, শুধু চিহ্নে বিপরীত, অর্থাৎ $E^\circ = +0{\cdot}2224$ ভোল্ট। (20) নং সমীকরণের বামদিকের রাশিটি দ্রবণের আয়নীয় শক্তি, অর্থাৎ $\sum_i c_i z_i^2$-এর বিপরীতে স্থাপন করে যে লেখ পাওয়া যায় তাকে 0 আয়নীয় শক্তি পর্যন্ত বর্ধিত করে যে ছেদক উৎপন্ন হয় তার থেকে K_w-এর মান পাওয়া যায়। এইভাবে প্রাপ্ত K_w-এর মান $1{\cdot}008 \times 10^{-14}$।

জলের আয়নীয় গুণফলের উপর উষ্ণতার প্রভাব (Effect of temperature on the ionic product of water)ঃ উষ্ণতা

বাড়ালে জলের আয়নীয় গুণফল K_w-এর মান বাড়ে। হার্নেড ও হেমারের (Harned and Hamer, 1933) মতে, 0° থেকে 35°C পর্যন্ত উষ্ণতায় T-এর সংগে K_w-এর পরিবর্তন নিচের সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়:

$$\log K_w = -\frac{4787{\cdot}3}{T} - 7{\cdot}1321 \log T - 0{\cdot}010365T + 22{\cdot}801 \quad \cdots \quad (21)$$

এই সমীকরণের সাহায্য নিয়ে ভাণ্ট হফের সমীকরণ $d\ln K/dT = \Delta H/RT^2$ থেকে জলের আয়নীকরণ তাপ, ΔH, নির্ণয় করা যায়। 0, 20 এবং 25°C উষ্ণতায় প্রাপ্ত ΔH-মান যথাক্রমে 14·51, 13·69 এবং 13·48 কিলোক্যালরি। এই মানগুলি অবশ্য বিশুদ্ধ জলের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

লক্ষণীয় যে অ্যাসিড-ক্ষারক প্রশমন বিক্রিয়া $H^+ + OH^- = H_2O$ জলের আয়নীকরণ বিক্রিয়ার ঠিক বিপরীত। 0°, 20° এবং 25°C উষ্ণতায় নির্ণীত প্রশমন তাপ যথাক্রমে −14·71, −13·69 এবং −13·41 কিলোক্যালরি, অর্থাৎ জলের আয়নীকরণ তাপ যথাক্রমে 14·71, 13·69 এবং 13·41 কিলোক্যালরি। এই মান এবং উপরে নির্ণীত মানের মধ্যে মিল খুবই সন্তোষজনক।

অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক উষ্ণতার সংগে বাড়ে এবং একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সর্বোচ্চ মান প্রাপ্ত হয়। তারপর উষ্ণতা বাড়ালে এই ধ্রুবক কমতে শুরু করে। K_w-এর ক্ষেত্রেও এরূপ আশা করা যায়। 1910 সালে নয়েস (Noyes) পরীক্ষামূলকভাবে দেখান যে K_w-এর ক্ষেত্রেও এমনটি ঘটে এবং K_w-এর সর্বোচ্চ মান পাওয়া যায় 220°C উষ্ণতায়। এই মান 460×10^{-14}-এর কাছাকাছি।

pH এবং pOH : pH কোন দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের এবং pOH কোন দ্রবণের হাইড্রক্সিল-আয়নের সক্রিয়তা পরিমাপক। 1909 সালে সোরেনসেন (Sorensen) pH-এর সংজ্ঞা দেন এইরূপ—"কোন দ্রবণের pH ঐ দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বের ঋণাত্মক লগারিদম"। পরবর্তী কালে দেখা যায় যে pH পরিমাপের অধিকাংশ পদ্ধতি E.M.F. পরিমাপের সংগে সংশ্লিষ্ট হওয়ায় প্রকৃতপক্ষে pH-এর সংগে হাইড্রোজেন আয়নের সক্রিয়তা (a_{H^+}) রাশিটি জড়িত। সুতরাং লেখা যায়

$$pH = -\log a_{H^+} \quad \cdots \quad (22)$$

একইভাবে $$pOH = -\log a_{OH^-} \quad \cdots \quad (23)$$

সাধারণভাবে $pH = -\log c_{H^+}$ সমীকরণটি ব্যবহার করা চলে। c_{H^+} হল গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার এককে প্রকাশিত হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব।

কোন দ্রবণের $pH + pOH = -\log a_{H^+} - \log a_{OH^-}$

$$= -\log a_{H^+}a_{OH^-} = -\log K_w$$

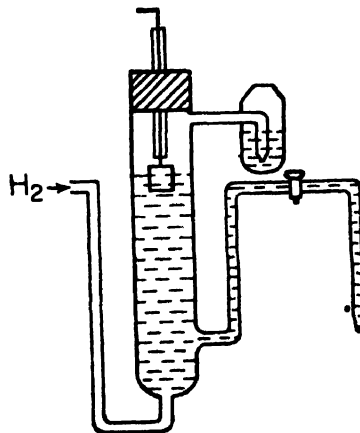
$$= pK_w \quad \cdots \quad (24)$$

সুতরাং $25°C$ উষ্ণতায় জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে,

$$pH + pOH = 14 \quad \cdots \quad (25)$$

নর্ম্যাল অ্যাসিডের $pH(= -\log 1)$ স্বভাবতই 0 এবং নর্ম্যাল ক্ষারের $pOH = 0$, অর্থাৎ $pH = 14$। $25°C$ উষ্ণতায় জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে pH-মান 0 থেকে 14 পর্যন্ত হয়।

বিশুদ্ধ জলের H^+ ও OH^- আয়নের পরিমাণ সমান হওয়ায় pH ও pOH একই হবে এবং $25°C$ উষ্ণতায় এদের প্রত্যেকের মান 7 হবে। দ্রবণে হইড্রোজেন আয়নের সক্রিয়তা 10-এর যত ঋণাত্মক ঘাত দ্বারা প্রকাশ করা যায়, দ্রবণের pH সেই ঘাতসংখ্যার (ধনাত্মক) সমান হয়। জলীয় মাধ্যমে pH 0 থেকে 7 পর্যন্ত আম্লিক এবং 7 থেকে 14 পর্যন্ত ক্ষারীয় প্রকৃতি নির্দেশ করে ($25°C$ উষ্ণতায়)।

***p*H মাপন : 1. হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড পদ্ধতি :** যে দ্রবণের pH মাপতে হবে তার মধ্যে হাইড্রোজেন গ্যাস প্রবাহিত করে

চিত্র 10·1. হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড

দ্রবণটিকে 1 অ্যাটমসফিয়ার চাপে H_2 গ্যাস দ্বারা সম্পৃক্ত করা হয়। এই দ্রবণে একটি প্ল্যাটিনীকৃত Pt-এর পাত আংশিক ডুবিয়ে দেওয়া হয়। এর ফলে হাইড্রোজেন অণু ও আয়নের মধ্যে দ্রুত সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়। এইভাবে একটি প্রতিবর্তী হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড তৈরী করা হয়। এই ইলেকট্রোডের বিভব হবে $2.303 \frac{RT}{F} pH$। এই ইলেকট্রোডকে একটি ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. (E) মাপা হয়। তরলসংযোগ লবণসেতু দ্বারা নিরসন করা হয়। হিসাব নিচের মত করা হয়ঃ

$$E = 2.303 \frac{RT}{F} pH - E_{\text{ক্যালোমেল}}$$

$$\text{বা} \quad pH = \frac{F(E + E_{\text{ক্যালোমেল}})}{2.303\, RT} \quad \cdots \quad (26)$$

$25°C$ উষ্ণতায়,

$$pH = \frac{E + E_{\text{ক্যালোমেল}}}{0.059} \quad \cdots \quad (27)$$

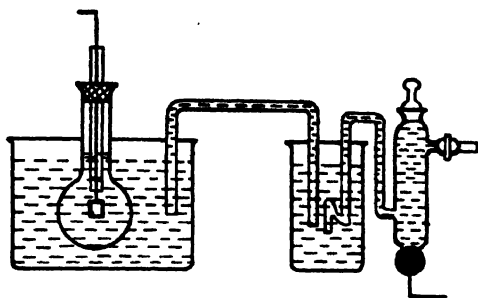
2. **কাচ ইলেকট্রোড পদ্ধতি (The glass electrode method)**ঃ কোন দ্রবণে একটি কাচদণ্ড নিমজ্জিত করলে কাচপৃষ্ঠ ও দ্রবণের মধ্যে একটি বিভব-পার্থক্য সৃষ্ট হয়। এই বিভব-পার্থক্য (E_G) দ্রবণের pH-এর উপর নির্ভরশীল এবং এর বিভব পাওয়া যায় নিচের সমীকরণ অনুসারেঃ

$$E_G = E°_G - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

$$= E°_G + \frac{2.303\, RT}{F} pH \quad \cdots \quad (28)$$

$E°_G$ হল কাচ ইলেকট্রোডের প্রমাণবিভব, অর্থাৎ $E°_G$ কাচ ইলেকট্রোডের বিভবের সমান হবে যখন H^+ আয়নের সক্রিয়তা 1 হবে।

পরীক্ষাধীন দ্রবণ নিয়ে একটি কাচ ইলেকট্রোড তৈরী করে, সেই ইলেকট্রোডকে একটি রেফারেন্স ইলেকট্রোডের সংগে যুক্ত করে সম্পূর্ণ সেলের

E.M.F. মাপা হয়। এই E.M.F. থেকে E_G নির্ণয় করা হয়। জ্ঞাত pH বিশিষ্ট দ্রবণের ক্ষেত্রে E_G নির্ণয় করে E°_G পাওয়া যায়। বস্তুত বিভিন্ন pH-বিশিষ্ট বিভিন্ন দ্রবণ নিয়ে E°_G নির্ণয় করা হয় এবং সকল পরিমাপের গড় নেওয়া হয়।

চিত্র 10·2. pH মাপন—কাচ ইলেকট্রোড পদ্ধতি

কাচ ইলেকট্রোডের সরলতম রূপ হল নিচের মত। এই ইলেকট্রোডে একটি কাচের নল শেষপ্রান্তে বাল্‌বে রূপান্তরিত অবস্থায় নেওয়া হয়। এই কাচের গলনাংক অপেক্ষাকৃত কম এবং তড়িৎ পরিবাহিতা অন্যান্য কাচ অপেক্ষা বেশি। সাধারণত 'কর্নিং 015' কাচ ব্যবহার করা হয়। এই কাচে আছে 72% SiO_2, 22% Na_2O এবং 6% CaO। বাল্‌বের মধ্যে নির্দিষ্ট pH-এর দ্রবণ থাকে। সেই দ্রবণে নিমজ্জিত থাকে নির্দিষ্ট বিভবের একটি ইলেকট্রোড, যেমন Ag, AgCl, 0·01NHCl। অথবা বাল্‌বের ভিতরে একটি নির্দিষ্ট pH-এর বাফার দ্রবণ নিয়ে, তাকে কুইনহাইড্রোন দ্বারা সম্পৃক্ত করে তার মধ্যে একটি প্লাটিনামের তার নিমজ্জিত করা হয়, যেমন 0·05M পটাশিয়াম অ্যাসিড থ্যালেট দ্রবণ ব্যবহার করা যেতে পারে, তবে এই দ্রবণকে কুইনহাইড্রোন দ্বারা সম্পৃক্ত করে নিতে হয়। এই বাল্‌বকে এরপর পরীক্ষাধীন দ্রবণে ডুবিয়ে দেওয়া হয়। সুতরাং সম্পূর্ণ কাচ ইলেকট্রোডকে নিচের মত লেখা যায়:

Ag | AgCl (ক), 0·01NHCl | কাচ | পরীক্ষাধীন দ্রবণ

কাচ ইলেকট্রোডের বিভব অভ্যন্তরস্থ ও বহিঃস্থ দ্রবণের pH পার্থক্যের উপর নির্ভরশীল হবে। সুতরাং ভিতরের ও বাইরের দ্রবণের pH যদি একই হয় এবং ভিতরের ইলেকট্রোড ও রেফারেন্স ইলেকট্রোড একই হয়,

তাহলে ইলেকট্রোড বিভব 0 হবে। প্রকৃত ক্ষেত্রে ±0·002 ভোল্ট বিভব পাওয়া যায়। এর কারণ সম্ভবত কাচের বাল্বের উভয়পৃষ্ঠের মসৃণতার পার্থক্য।

ব্যবহারের পূর্বে কাচ ইলেকট্রোডকে কিছুক্ষণ জলে ভিজিয়ে নেওয়া হয় এবং পরে একে এমনভাবে সংরক্ষণ করা হয় যাতে কখনো শুষ্ক না হতে পারে। এমতাবস্থায় পরীক্ষাধীন দ্রবণে নিমজ্জিত করলে অতিদ্রুত সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়। 1 থেকে 9 pH পর্যন্ত এই ইলেকট্রোড খুব ভালো কাজ দেয়, 12 pH পর্যন্ত মোটামুটি সন্তোষজনক ফল পাওয়া যায়, কিন্তু তার উপরে লবণের উপস্থিতিহেতু লবণপ্রভাব উপেক্ষণীয় না হওয়ায় ঠিক ফল পাওয়া যায় না। এই অবস্থায় pH সাধারণত দ্রবণে উপস্থিত লবণের ক্যাটায়নের প্রকৃতি ও পরিমাণের উপর নির্ভর করে।

এই পদ্ধতিতে 0·01 একক pH পর্যন্ত নির্ভুলভাবে মাপা যায়। সরলতার জন্য এই পদ্ধতি ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। বিশুদ্ধ ইথাইল অ্যালকোহল বা বিশুদ্ধ অ্যাসেটিক অ্যাসিডে কাচ ইলেকট্রোড ব্যবহার করে ভালো ফল পাওয়া যায়নি, তবে জলের সংগে এইসব পদার্থের মিশ্রণ নিয়ে কাচ ইলেকট্রোড ব্যবহার করা যায়।

মনে করা হয় যে, দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়ন ও কাচপৃষ্ঠের সোডিয়াম আয়নের মধ্যে কিয়ৎপরিমাণে স্থান পরিবর্তন হয়। এর ফলে কাচপৃষ্ঠের উভয় পাশে তরলসংযোগ বিভবের সদৃশ একটি বিভবের সৃষ্টি হয়। দুই পৃষ্ঠের বিভবের পার্থক্যজনিত কারণে কাচ ইলেকট্রোডের বিভবের উৎপত্তি হয়। যেহেতু বিভবসৃষ্টির মূলে দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়ন কাজ করে, সেইজন্য কাচ ইলেকট্রোডের বিভব ভিতরের ও বাইরের দ্রবণের pH-এর উপরে নির্ভর করে।

কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড পদ্ধতি (The quinhydrone electrode method): পূর্বেই বলা হয়েছে যে ('কুইনোন-হাইড্রো-কুইনোন ইলেকট্রোড' দ্রষ্টব্য) H^+ আয়নসমন্বিত কোন দ্রবণকে কুইনহাইড্রোন দ্বারা সম্পৃক্ত করে এবং সেই দ্রবণে প্লাটিনাম বা গোল্ড নিমজ্জিত করে যে ইলেকট্রোড পাওয়া যায় তার বিভব (E) হয় নিচের মত :

$$E = E^\circ_Q - \frac{RT}{F}\ ln a_{H^+} \qquad \cdots \qquad (29)$$

$$= E^\circ_Q + \frac{2 \cdot 303RT}{F} pH \quad \cdots \quad (30)$$

প্রমাণ পদ্ধতি অবলম্বন করে $t^\circ C$ উষ্ণতায় E°_Q পাওয়া যায়,

$$E^\circ_Q = -0 \cdot 6994 + 0 \cdot 00074(t - 25) \text{ ভোল্ট।} \quad \cdots \quad (31)$$

কুইনহাইড্রোন হল কুইনোন ও হাইড্রোকুইনোনের সম-আণবিক মিশ্রণ। জলে অত্যল্প দ্রবণীয়। পরীক্ষাধীন দ্রবণে এই পদার্থ সামান্য যোগ করে নাড়লে সহজেই একটি সম্পৃক্ত দ্রবণ পাওয়া যায়। সূচক ইলেকট্রোড হিসাবে প্লাটিনাম বা গোল্ড এই দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত করা হয়। ইলেকট্রোড হিসাবে ব্যবহৃত ধাতুর পৃষ্ঠ পরিষ্কার এবং তৈলজাতীয় পদার্থ থেকে মুক্ত হওয়া প্রয়োজন। প্রথমে এই ধাতুকে উষ্ণ ক্রোমিক অ্যাসিডে ধৌত করার পর পাতিত জলে ধৌত করা হয়। শেষে একে অ্যালকোহল শিখায় উত্তপ্ত করে শুষ্ক করা হয়। দ্রবণটির মধ্য দিয়ে নাইট্রোজেন গ্যাস চালনা করে সামান্য আন্দোলিত করলে ভালো হয়। এই ইলেকট্রোডকে রেফারেন্স ক্যালোমেল ইলোকট্রোডের সংগে যুক্ত করে সম্পূর্ণ সেলের E.M.F. এবং তার থেকে কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোডের বিভব মাপা হয়। এই বিভব থেকে pH জানা যায়। এই পদ্ধতিতে 8 pH পর্যন্ত খুব ভালো ফল পাওয়া যায়। কিন্তু তারপর দ্রবণ যত বেশি ক্ষারীয় হতে থাকে ততই ভ্রান্তির পরিমাণ বাড়তে থাকে। এর কারণ এমতাবস্থায় হাইড্রোকুইনোন বায়ু দ্বারা জারিত হয় এবং অ্যাসিড হিসাবে আয়নিত হয়। দ্রবণে লবণজাতীয় পদার্থ অথবা এমনকি তড়িৎ-বিশ্লেষ্য নয় এমন পদার্থ উপস্থিত থাকলেও কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোডের বিভব পরিবর্তিত হয়। এর কারণ বিভিন্ন পদার্থের উপস্থিতিতে কুইনোন এবং হাইড্রোকুইনোনের সক্রিয়তা পরিবর্তিত হয়। ফলে উভয়ের সক্রিয়তা অনুপাত নির্দিষ্ট থাকে না। অজলীয় মাধ্যমে কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড ব্যবহার করা যায়।

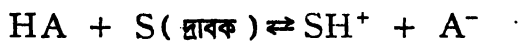
অ্যাসিড ও ক্ষারক (Acids and bases) **:** অ্যাসিড ও ক্ষারক সম্পর্কে পুরাতন ধারণা এইরূপ। অ্যাসিড প্রোটন ও ক্ষারক হাইড্রক্সিল আয়ন উৎপন্ন করে। অ্যাসিড ও ক্ষারকের মিলনের ফলে লবণ এবং জল তৈরী হয়। জলীয় মাধ্যমে অ্যাসিড ও ক্ষারকের মিলনের ফলে লবণ এবং জল তৈরী হয়। জলীয় মাধ্যমে অ্যাসিড ও ক্ষারকের সংজ্ঞা খাটলেও অজলীয় মাধ্যমে এই ধারণা একেবারেই অচল। বিভিন্ন পরীক্ষা-নিরীক্ষার পর, বিশেষ করে অ্যাসিড ও ক্ষারকের অবিয়োজিত অণুসমূহের এবং কতকগুলি

আয়নের অনুঘটন ক্ষমতা অনুধাবন করার পর, ব্রয়েনস্টেড ও লাউরী (Broensted and Lowry, 1923) অ্যাসিড ও ক্ষারক সম্পর্কে একটি সামান্যীকৃত প্রত্যয়ের উদ্ভাবন করেন। এই প্রত্যয় অনুসারে প্রোটনত্যাগের ক্ষমতা-বিশিষ্ট পদার্থ হল অ্যাসিড, আর প্রোটনগ্রাহিতা ধর্মবিশিষ্ট পদার্থ হল ক্ষারক। অ্যাসিড HA আয়নিত হয় এইভাবে,

$$\underset{\text{অ্যাসিড}}{HA} \rightleftharpoons \underset{\text{প্রোটন}}{H^+} + \underset{\text{ক্ষারক}}{A^-}$$

অবিয়োজিত অণু ও আয়নসমূহের মধ্যে সাম্য থাকায় A^- আয়ন কিয়ৎপরিমাণে H^+ গ্রহণ করতে পারে। সুতরাং A^- ক্ষারকের গুণসম্পন্ন হবে। সাম্যের অবস্থান কোন্ দিকে থাকবে তা নির্ভর করে HA-এর শক্তির উপর। HA যদি তীব্র হয়, বিয়োজন প্রায় সম্পূর্ণ হবে এবং বিপরীত ক্রিয়া যৎসামান্য হবে। ফলে A^- হবে অতিক্ষীণ ক্ষারক। বিপরীতক্রমে HA যদি ক্ষীণ হয়, A^- হবে তীব্র ক্ষারক। A^--কে অ্যাসিড HA-এর 'অনুবন্ধ ক্ষারক' (conjugate base) বলা হয়। পক্ষান্তরে A^- ক্ষারকের অনুবন্ধ অ্যাসিড হবে HA। HA এবং A^--কে একত্রে একটি 'অনুবন্ধ জোড়' বলা হয়। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে অ্যাসিডের অ্যানায়ন ক্ষারক হবে।

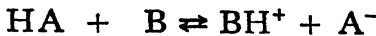
অ্যাসিড বা ক্ষারকের প্রকৃতি নির্ধারণে দ্রাবকের ভূমিকা উল্লেখযোগ্য। যে দ্রাবকে অ্যাসিড দ্রবীভূত হয়, সেই দ্রাবকের প্রোটন গ্রহণের ক্ষমতা থাকা প্রয়োজন। অর্থাৎ দ্রাবক নিজে ক্ষারক হিসাবে কাজ করবে। অথবা যদি ক্ষারককে দ্রাবকে দ্রবীভূত করা হয় তাহলে দ্রাবককে অ্যাসিড হিসাবে কাজ করতে হবে। দ্রাবকের প্রোটন-গ্রহণ ক্ষমতার উপর দ্রবীভূত অ্যাসিড বা ক্ষারকের শক্তি নির্ভর করবে। দ্রাবকের প্রোটনগ্রাহিতা যদি অধিক হয় তাহলে সাধারণভাবে ক্ষীণ অ্যাসিড সেই দ্রাবকে তীব্র অ্যাসিডের ন্যায় আচরণ করবে। আবার যদি দ্রাবকের প্রোটনগ্রাহিতা খুব কম হয় তাহলে তীব্র অ্যাসিডও সেই দ্রাবকে ক্ষীণ অ্যাসিডের ন্যায় আচরণ করবে। দ্রাবক এবং অ্যাসিডের সাম্য নিচের মত হবে ঃ

$$\underset{\text{অ্যাসিড 1}}{HA} + \underset{\text{ক্ষারক 2}}{S(\text{দ্রাবক})} \rightleftharpoons \underset{\text{অ্যাসিড 2}}{SH^+} + \underset{\text{ক্ষারক 1}}{A^-}$$

এখানে দুটি অনুবন্ধ জোড়ের সৃষ্টি হয়, $HA\text{-}A^-$ এবং $SH^+\text{-}S$। S-এর প্রোটন-গ্রহণের ক্ষমতা বেশি হলে অভ্যগ্র বিক্রিয়া এবং কম হলে প্রত্যগ্র বিক্রিয়া বেশি হবে। ফলে প্রথমক্ষেত্রে HA তীব্র এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে HA ক্ষীণ হবে।

জলীয় মাধ্যমে সাধারণত তীব্র অ্যাসিডসমূহ গ্লেসিয়াল অ্যাসেটিক অ্যাসিড মাধ্যমে ক্ষীণ অ্যাসিডের ন্যায় আচরণ করে। এবং এই মাধ্যমে তাদের তীব্রতার ক্রম হয় $HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$।

আবার জলীয় মাধ্যমে ক্ষীণ অ্যাসিডসমূহ তরল অ্যামোনিয়া মাধ্যমে তীব্র অ্যাসিডের ন্যায় আচরণ করে।

অ্যাসিড ও ক্ষারকের মধ্যে বিক্রিয়া ঘটলে **প্রশমন** (neutralisation) হয়। অ্যাসিড ও ক্ষারকের মধ্যে বিক্রিয়া ঘটে এইরূপ—

$$\underset{\text{অ্যাসিড 1}}{HA} + \underset{\text{ক্ষারক 2}}{B} \rightleftharpoons \underset{\text{অ্যাসিড 2}}{BH^+} + \underset{\text{ক্ষারক 1}}{A^-}$$

এই প্রত্যয় অনুসারে প্রশমনের অর্থ দাঁড়ালো অনুবন্ধ পদার্থ উৎপাদন করা।

সুতরাং ব্রয়েনস্টেড-লাউরী প্রত্যয় থেকে পাওয়া যায়—(ক) প্রোটন ত্যাগ করতে পারে এমন পদার্থমাত্রেই অ্যাসিড এবং প্রোটন গ্রহণ করতে পারে এমন পদার্থমাত্রেই ক্ষারক। (খ) যে কোন পদার্থ স্বাধীনভাবে অ্যাসিড বা ক্ষারক হতে পারে, কিন্তু তাদের আপেক্ষিক শক্তি নির্ভর করবে দ্রাবকের প্রকৃতির উপর। (গ) যে কোন অ্যাসিড বা ক্ষারকের অনুবন্ধ ক্ষারক বা অ্যাসিড থাকবেই। (ঘ) আধানবাহী পদার্থও অ্যাসিড বা ক্ষারক হতে পারে। (ঙ) অ্যাসিড বা ক্ষারকের বিয়োজন দ্রাবকের উপর নির্ভরশীল হবে। (চ) প্রশমন অর্থে অনুবন্ধ পদার্থ উৎপাদন করা।

লিউইস্ বাদ (Lewis theory): 1938 সালে লিউইস্ বলেন যে একজোড়া ইলেকট্রন ত্যাগ করতে পারে এমন পদার্থ ক্ষারক এবং একজোড়া ইলেকট্রন গ্রহণ করতে পারে এমন পদার্থ অ্যাসিড হবে। এই মতবাদকে ব্রয়েনস্টেড-লাউরী প্রত্যয়ের সম্প্রসারিত ভাষ্য বলা যায়।

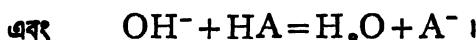
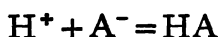
বাফার দ্রবণ (Buffer solutions): যেসকল দ্রবণের pH অল্পমাত্রায় অ্যাসিড বা ক্ষারকযোগে পরিবর্তিত হয় না, বা অতিসামান্য পরিবর্তিত হয়, সেইসকল দ্রবণকে **বাফার দ্রবণ** বলা হয়। অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলে pH-এর পরিবর্তন রুদ্ধ করার এই প্রণালীকে **বাফার ক্রিয়া** (buffer action) বলা হয়। সাধারণত ক্ষীণ অ্যাসিড ও তার লবণের দ্রবণের মিশ্রণ অথবা ক্ষীণ ক্ষারক ও তার লবণের দ্রবণের মিশ্রণ বাফার দ্রবণ হিসাবে কাজ করে। প্রথমোক্ত শ্রেণীকে বলা হয় অ্যাসিড বাফার এবং শেষোক্ত শ্রেণীকে বলা হয় ক্ষারীয় বাফার।

বাফার ক্রিয়ার প্রণালী এইরূপ। অ্যাসিড বাফারে অতিরিক্ত পরিমাণ অ্যানায়ন থাকে। ফলত অ্যাসিডের বিয়োজন আরও কমে যায় :

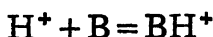
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

সামান্য অ্যাসিড অর্থাৎ H^+ আয়ন যোগ করলে বিয়োজনসাম্য ঠিক রাখার জন্য প্রত্যগ্র বিক্রিয়া বেশি করে ঘটবে। যুক্ত H^+ আয়ন A^- আয়নের সংগে যুক্ত হয়ে অবিয়োজিত HA অণু গঠন করবে। ফলে, বাফারের pH-এর কোন পরিবর্তন ঘটবে না। ক্ষারক যোগ করলে দ্রবণ থেকে H^+ আয়ন অপসারিত হবে, কারণ ক্ষারকমাত্রেই প্রোটন গ্রহণ করে। সেই অবস্থায় HA অণুর আরও বিয়োজন ঘটবে এবং সাম্যাবস্থা ঠিক থাকবে। ফলে H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব পূর্বাবস্থায় ফিরে আসবে। অধিকমাত্রায় অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলে সাম্য বিনষ্ট হবে, ফলে বাফার-ক্রিয়া থাকবে না। সুতরাং অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করার ফলে বিক্রিয়া হবে,

$$H^+ + A^- = HA$$

এবং $$OH^- + HA = H_2O + A^-$$ ।

ক্ষারীয় বাফারের (B, BH^+) ক্ষেত্রে এই বিক্রিয়াগুলি হবে,

$$H^+ + B = BH^+$$

এবং $$OH^- + BH^+ = H_2O + B$$ ।

এক লিটার বাফার দ্রবণে যে তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র ক্ষারক যোগ করলে, তার pH 1 একক বেড়ে যাবে, সেই তুল্যাংক পরিমাণকে বাফার দ্রবণের **বাফার ক্ষমতা** (buffer capacity) বলা হয়। সুতরাং যদি এক লিটার দ্রবণে db তুল্যাংক ক্ষারক যোগ করার ফলে pH-এর পরিবর্তন $d(pH)$ হয়, তাহলে দ্রবণের বাফার ক্ষমতা (β) হবে,

$$\beta = \frac{db}{d(pH)} \qquad \cdots \qquad (32)$$

অ্যাসিড বাফারের ক্ষেত্রে : $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

আয়নসমূহ এবং অবিয়োজিত অণুর প্রত্যেকের সক্রিয়তা গুণাংক 1 ধরে, বিয়োজন ধ্রুবক (K_a) পাওয়া যায় নিচের মত :

$$K_a = \frac{c_{H^+} c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \cdots \qquad (33)$$

বা $$c_{H^+} = K_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}}$$

বা $$-\log c_{H^+} = -\log K_a + \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

অর্থাৎ $$pH = pK_a + \log \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \quad \cdots \quad (34)$$

HA ক্ষীণ হওয়ায় এবং দ্রবণে তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য লবণ থাকায়, অর্থাৎ অধিক পরিমাণে A^- আয়ন থাকায়, অ্যাসিডের বিয়োজন সামান্যই হবে। ফলে c_{HA}-কে অ্যাসিডের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের এবং c_{A^-}-কে লবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্বের সমান ধরা যায়। সেক্ষেত্রে,

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{লবণ গাঢ়ত্ব}}{\text{অ্যাসিড গাঢ়ত্ব}} \quad \cdots \quad (35)$$

ক্ষারীয় বাফারের ক্ষেত্রে একই ভাবে পাওয়া যায়,

$$pOH = pK_b + \log \frac{\text{লবণ গাঢ়ত্ব}}{\text{ক্ষারক গাঢ়ত্ব}} \quad \cdots \quad (36)$$

(34), (35) বা (36) নং সমীকরণকে **হেণ্ডারসন সমীকরণ** বলা হয়। K_b হল ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবক।

গাঢ়ত্বের পরিবর্তে সক্রিয়তা (a) ধরলে এবং f সক্রিয়তা গুণাংক নির্দেশক হলে, (34) নং সমীকরণ দাঁড়াবে,

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{লবণ}}}{c_{\text{অ্যাসিড}}} + \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$$

অধিকাংশ ক্ষেত্রে $f_{HA} = 1$ ধরা যায়। সুতরাং

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{\text{লবণ}}}{c_{\text{অ্যাসিড}}} + \log f_{A^-} \quad \cdots \quad (37)$$

(36) নং সমীকরণ থেকে একই ভাবে পাওয়া যাবে,

$$pOH = pK_b + \log \frac{c_{\text{লবণ}}}{c_{\text{ক্ষারক}}} + \log f_{B^+} \quad \cdots \quad (38)$$

B^+ হল ক্ষারকের ক্যাটায়ন।

নির্ভুল পরিমাপের জন্য f_{A^-} বা f_{B^+} জানা প্রয়োজন। ডিবাই-হুকেল সীমান্থ সমীকরণ থেকে f-মান সহজে হিসাব করা যায়।

বাফারক্রিয়া সর্বাধিক হয় যখন লবণ ও অ্যাসিড সমপরিমাণে থাকে। সেক্ষেত্রে $pH = pK_a$। সাধারণত লবণ-অ্যাসিড অনুপাত 10 বা 1/10 পর্যন্ত বাফারক্রিয়া লক্ষ্য করা যায়। সুতরাং বাফার দ্রবণের $pH = pK_a \pm 1$ হয়। ক্ষারীয় বাফারের ক্ষেত্রে $pOH = pK_b \pm 1$ হয়।

উদাহরণ : ফিনাইল অ্যাসেটিক অ্যাসিড ($pK_a = 4{\cdot}31$) এবং সোডিয়াম হাইড্রক্সাইডের মিশ্রণে এমন একটি বাফার দ্রবণ প্রস্তুত কর, যার pH হবে 4·5 এবং বাফার ক্ষমতা হবে 0·18 গ্রাম তুল্যাংক প্রতি pH একক।

ধরা যাক প্রতি লিটার দ্রবণে x তুল্যাংক লবণ ও y তুল্যাংক অ্যাসিডের মিশ্রণে উদ্দিষ্ট বাফার তৈরী হবে। তাহলে,

$$4{\cdot}5 = 4{\cdot}31 + \log x/y \text{ ; অর্থাৎ } x/y = 1{\cdot}55 \text{ ।}$$

বাফারক্ষমতা 0·18 হওয়ায় 0·18 গ্রাম তুল্যাংক ক্ষারক যোগ করার ফলে pH 1 বাড়বে। 0·18 গ্রাম তুল্যাংক ক্ষারক 0·18 গ্রাম তুল্যাংক অ্যাসিডকে প্রশমিত করবে এবং 0·18 গ্রাম তুল্যাংক লবণ সৃষ্টি করবে। সুতরাং

$$\frac{x + 0{\cdot}18}{y - 0{\cdot}18} = 15{\cdot}5 \text{ ;}$$

সমাধান করে পাওয়া যায়, $x = 0{\cdot}3368$ এবং $y = 0{\cdot}2173$।
প্রাপ্ত বাফারে মুক্ত অ্যাসিড থাকবে 0·2173 গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার এবং লবণ থাকবে 0·3368 গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার। যেহেতু লবণ তৈরী হবে অ্যাসিড থেকে, অতএব অ্যাসিড নিতে হবে 0·2173 + 0·3368 = 0·5541 গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার এবং ঐ দ্রবণে ক্ষারক যোগ করতে হবে 0·3368 গ্রাম তুল্যাংক, আয়তনের কোন পরিবর্তন না ঘটিয়ে।

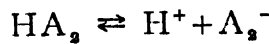
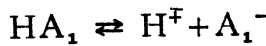
সাধারণ আয়ন প্রভাব (Common ion effect) **:** আয়ন এবং অবিয়োজিত অণুর মধ্যে সাম্য বর্তমান থাকাকালীন কোন দ্রবণে একটি সাধারণ আয়ন যোগ করলে বিয়োজনমাত্রা কমে যাবে এবং অবিয়োজিত অণুর পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে। যেমন,

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \text{ ।}$$

এই দ্রবণে H^+ কিংবা A^- আয়ন যোগ করলে অবিয়োজিত HA অণুর

পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে। সাম্য বজায় রাখার জন্যই মণ্ডল এরূপ ক্রিয়া করবে। সাধারণ আয়ন যোগের এই প্রভাবকে **সাধারণ আয়ন প্রভাব** বলা হয়।

আইসোহাইড্রিক দ্রবণ (Isohydric solutions) **:** একটি ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে অপর একটি ক্ষীণ তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ যোগ করার ফলে যদি দুটি তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের কোনটিরই বিয়োজনমাত্রার কোনরূপ পরিবর্তন না হয়, তাহলে দ্রবণ দুটিকে **আইসোহাইড্রিক দ্রবণ** বলে। এই ঘটনাকে বলা হয় আইসোহাইড্রি (isohydry)। ধরা যাক দুটি ক্ষীণ অ্যাসিডের দ্রবণ একসংগে মেশানো হল। অ্যাসিড দুটি HA_1 এবং HA_2। তাহলে,

$$HA_1 \rightleftharpoons H^{+} + A_1^{-}$$
$$HA_2 \rightleftharpoons H^{+} + A_2^{-}$$

$$K_1 = \frac{c_{H^+} c_{A_1^-}}{c_{HA_1}} \text{ এবং } K_2 = \frac{c_{H^+} c_{A_2^-}}{c_{HA_2}} \quad \cdots \quad (39)$$

এক্ষেত্রে হিসাবের সুবিধার জন্য সক্রিয়তার পরিবর্তে গাঢ়ত্ব ধরা হয়েছে। দুটি অ্যাসিডের গাঢ়ত্ব, বিয়োজন অংক এবং আয়তন যথাক্রমে c_1, α_1, V_1 এবং c_2, α_2, V_2 হলে, মিশ্রণের মোট আয়তন হবে $V_1 + V_2$ এবং

$$c_{H^+} = \frac{\alpha_1 c_1 V_1}{V_1 + V_2} + \frac{\alpha_2 c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{\alpha_1 c_1 V_1 + \alpha_2 c_2 V_2}{V_1 + V_2},$$

$$c_{A_1^-} = \frac{\alpha_1 c_1 V_1}{V_1 + V_2} \text{ এবং } c_{HA_1} = \frac{c_1 V_1 (1 - \alpha_1)}{V_1 + V_2}$$

সুতরাং $$K_1 = \frac{\alpha_1(\alpha_1 c_1 V_1 + \alpha_2 c_2 V_2)}{(V_1 + V_2)(1 - \alpha_1)} \quad \cdots \quad (40)$$

কেবলমাত্র প্রথম অ্যাসিডের দ্রবণে $K_1 = \alpha_1^2 c_1/(1 - \alpha_1)$ (41)

এবং দ্বিতীয় অ্যাসিডের দ্রবণে $K_2 = \alpha_2^2 c_2/(1 - \alpha_2)$ (42)

$$\therefore \quad \frac{\alpha_1^2 c_1}{1 - \alpha_1} = \frac{\alpha_1(\alpha_1 c_1 V_1 + \alpha_2 c_2 V_2)}{(V_1 + V_2)(1 - \alpha_1)} \quad \cdots \quad (43)$$

এবং K_2-এর ক্ষেত্রে

$$\frac{\alpha_2^2 c_2}{1 - \alpha_2} = \frac{\alpha_2(\alpha_1 c_1 V_1 + \alpha_2 c_2 V_2)}{(V_1 + V_2)(1 - \alpha_2)} \quad \cdots \quad (44)$$

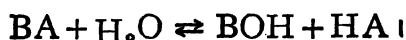
(43) ও (44) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায় $\alpha_1 c_1 = \alpha_2 c_2$

বা $[H^+]_1 = [H^+]_2$

অর্থাৎ $(pH)_1 = (pH)_2$ ... (45)

সুতরাং দুটি দ্রবণের pH একই হবে, অর্থাৎ দুটি দ্রবণেই সম আয়নের গাঢ়ত্ব একই হবে। এই হল আইসোহাইড্রির শর্ত।

লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ (Hydrolysis of salts): অ্যাসিড ও ক্ষারকের মিলনের ফলে লবণ এবং জল উৎপন্ন হয়। বিপরীতক্রমে যদি লবণের সংগে জলের বিক্রিয়ার ফলে মূল অ্যাসিড ও ক্ষারক উৎপন্ন হয়, তাহলে সেই বিক্রিয়াকে **লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ** বলা হয়। আর্দ্রবিশ্লেষ ঘটে সেইসব লবণের ক্ষেত্রে যাদের অ্যাসিড বা ক্ষারকের মধ্যে একটি বা উভয়েই ক্ষীণ প্রকৃতির। তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ ঘটে না। লবণ যদি BA হয়, তাহলে আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়া হবে,

$$BA + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA।$$

আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়া উভমুখী এবং যে কোন লবণের ক্ষেত্রেই আর্দ্রবিশ্লেষের পরিমাণও খুব বেশি নয়। লবণ BA তীব্র তড়িৎ-বিশ্লেষ্য হওয়ায় দ্রবণে সবসময়েই বিয়োজিত অবস্থায় থাকবে। BOH বা HA-এর মধ্যে যেটি ক্ষীণ হবে সেটি প্রকৃতপক্ষে অবিয়োজিত থাকবে এবং যেটি তীব্র হবে সেটি সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকবে। BOH তীব্র হলে দ্রবণ সামান্য ক্ষারকীয় প্রকৃতির এবং HA তীব্র হলে দ্রবণ সামান্য আম্লিক প্রকৃতির হবে। উভয়েই ক্ষীণ হলে যেটি অপেক্ষাকৃত তীব্র হবে দ্রবণ তার প্রকৃতি প্রাপ্ত হবে।

আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়ায় উভমুখী সাম্য বর্তমান থাকে এবং এই সাম্যাবস্থায় এক গ্রাম অণু লবণের যত অংশ আর্দ্রবিশ্লেষিত হয় সেই অংশকে **আর্দ্রবিশ্লেষ অংক** (degree of hydrolysis) বলা হয় এবং একে h দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবককে **আর্দ্রবিশ্লেষ ধ্রুবক** (hydrolysis constant) (K_h) বলা হয় এবং এই ধ্রুবকের সমীকরণ নির্ণয় করার সময় জলের সক্রিয়তাকে সর্বক্ষেত্রে ধ্রুবক ধরা হয়। নিচে তিন শ্রেণীর লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ পৃথক পৃথক ভাবে আলোচনা করা হল:

1. **ক্ষীণ অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারক:** এক্ষেত্রে আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়া আয়নীয়ভাবে প্রকাশ করলে, হবে—

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + B^+ + OH^-$$

বা $$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$ ।

ভরপ্রভাব সূত্র প্রয়োগ করে পাওয়া যায়,

$$K_h = \frac{a_{HA} a_{OH^-}}{a_{A^-}} \quad \cdots \quad (46)$$

এই সমীকরণের ডানদিকের রাশিটির লব ও হরের প্রত্যেককে a_{H^+} দ্বারা গুণ করে পাওয়া যায়

$$K_h = \frac{a_{HA}}{a_{H^+} a_{A^-}} \cdot a_{H^+} a_{OH^-} = \frac{K_w}{K_a} \quad \cdots \quad (47)$$

কারণ অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক $K_a = a_{H^+} a_{A^-} / a_{HA}$ এবং জলের আয়নীয় গুণফল $K_w = a_{H^+} a_{OH^-}$ ।

সক্রিয়তার পরিবর্তে গাঢ়ত্ব c এবং সক্রিয়তা গুণাংক f ব্যবহার করলে (47) নং সমীকরণ দাঁড়াবে নিচের মত :

$$K_h = \frac{c_{HA} c_{OH^-}}{c_{A^-}} \cdot \frac{f_{HA} f_{OH^-}}{f_{A^-}} \quad \cdots \quad (48)$$

দ্রবণের আয়নীয় শক্তি খুব বেশি না হলে, $f_{HA} = 1$ হয় এবং f_{OH^-}/f_{A^-} অনুপাতও 1 হয়। সেক্ষেত্রে K_h-এর পরিবর্তে k_h লিখলে,

$$k_h = \frac{c_{HA} c_{OH^-}}{c_{A^-}} \quad \cdots \quad (49)$$

আর্দ্রবিশ্লেষ অংক h হলে এবং লবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব c হলে, সাম্যাবস্থায়, $c_{HA} = hc = c_{OH^-}$ এবং $c_{A^-} = (1-h)c$ । সুতরাং

$$k_h = \frac{h^2 c}{1-h} \quad \cdots \quad (50)$$

1-এর তুলনায় h-কে উপেক্ষণীয় মনে করলে খুব একটা ভুল হবে না, কারণ আর্দ্রবিশ্লেষের পরিমাণ সর্বক্ষেত্রেই সামান্য হয়। সুতরাং

$$k_h = h^2 c \quad \text{বা} \quad h = \sqrt{k_h/c} \quad \cdots \quad (51)$$

k_h-কে (47)-এর অনুরূপ সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়। সেই সমীকরণ ও (51) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$h = \sqrt{\frac{k_w}{k_a c}} \quad \cdots \quad (52)$$

দ্রবণের ক্ষেত্রে

$$c_{H^+}=\frac{k_w}{c_{OH^-}}=\frac{k_w}{hc}=\frac{k_w}{\sqrt{k_w c/k_a}}=\sqrt{\frac{k_w k_a}{c}}$$

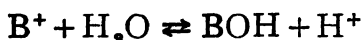
বা $-\log c_{H^+}=-\frac{1}{2}\log k_w-\frac{1}{2}\log k_a+\frac{1}{2}\log c$

বা $pH=\frac{1}{2}\,pk_w+\frac{1}{2}\,pk_a+\frac{1}{2}\log c$ ··· (53)

$=7+\frac{1}{2}\,pk_a+\frac{1}{2}\log c$ ($25^\circ C$ উষ্ণতায়) (54)

এই সমীকরণ দ্বারা দ্রবণের pH প্রকাশ করা হয়।

2. **তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষীণ ক্ষারক ঃ** এক্ষেত্রে আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়া হবে,

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$$

$$K_h=\frac{a_{BOH}\,a_{H^+}}{a_{B^+}} \quad \cdots \quad (55)$$

ডানদিকের লব ও হরের প্রত্যেককে a_{OH^-} দ্বারা গুণ করে এবং ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবক $K_b=a_{B^+}\,a_{OH^-}/a_{BOH}$ মনে রেখে পাওয়া যায়,

$$K_h=K_w/K_b \quad \cdots \quad (56)$$

গাঢ়ত্ব ব্যবহার করলে পূর্বের ন্যায় পাওয়া যাবে,

$$k_h=\frac{c_{BOH}\,c_{H^+}}{c_{B^+}}=\frac{k_w}{k_b} \quad \cdots \quad (57)$$

সাম্যাবস্থায় $c_{H^+}=c_{BOH}=hc$ এবং $c_{B^+}=(1-h)\,c$ হবে। h এবং c পূর্বের ন্যায়। সুতরাং

$$K_h=\frac{h^2 c}{1-h}\approx h^2 c \quad \cdots \quad (58)$$

$$\therefore \quad h=\sqrt{k_h/c}=\sqrt{k_w/k_b c}$$

বা $hc=\sqrt{k_w c/k_b}=c_{H^+}$

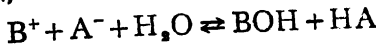
সুতরাং পূর্বের ন্যায় অগ্রসর হয়ে পাওয়া যাবে,

$$pH=\tfrac{1}{2}pk_w-\tfrac{1}{2}pk_b-\tfrac{1}{2}\log c \quad \cdots \quad (59)$$

$$=7-\tfrac{1}{2}pk_b-\tfrac{1}{2}\log c \text{ (} 25^\circ C \text{ উষ্ণতায়)} \quad \cdots \quad (60)$$

এই দ্রবণের pH (59) নং সমীকরণ দ্বারা নির্ণীত হবে।

3. **ক্ষীণ অ্যাসিড ও ক্ষীণ ক্ষারক :** এক্ষেত্রে আর্দ্রবিশ্লেষ বিক্রিয়া হবে,

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

$$K_h = \frac{a_{BOH}\, a_{HA}}{a_{B^+}\, a_{A^-}} = \frac{a_{BOH}}{a_{B^+}\, a_{OH^-}} \times \frac{a_{HA}}{a_{H^+}\, a_{A^-}} \times a_{H^+} a_{OH^-}$$

$$= \frac{K_w}{K_a K_b} \qquad \cdots \qquad (61)$$

গাঢ়ত্ব ব্যবহার করলে,

$$k_h = \frac{c_{BOH}\, c_{HA}}{c_{B^+} c_{A^-}} = \frac{k_w}{k_a k_b} \qquad \cdots \qquad (62)$$

সাম্যাবস্থায় $c_{BOH} = c_{HA} = hc$ এবং $c_{B^+} = c_{A^-} = (1-h)c$ । সুতরাং,

$$k_h = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

অর্থাৎ $$\frac{h}{1-h} = \sqrt{k_h} = \sqrt{\frac{k_w}{k_a k_b}} \qquad \cdots \qquad (63)$$

আবার $k_a = c_{H^+} c_{A^-} / c_{HA}$ হওয়ায়,

$$c_{H^+} = k_a \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = k_a \frac{hc}{(1-h)c} = k_a \cdot \frac{h}{1-h}$$

$$= k_a \sqrt{\frac{k_w}{k_a k_b}} = \sqrt{\frac{k_w k_a}{k_b}} \qquad \cdots \qquad (64)$$

বা $$pH = \tfrac{1}{2} pk_w + \tfrac{1}{2} pk_a - \tfrac{1}{2} pk_b \qquad \cdots \qquad (65)$$

$$= 7 + \tfrac{1}{2} pk_a - \tfrac{1}{2} pk_b \text{ (} 25^\circ C \text{ উষ্ণতায়)}$$

এই দ্রবণের pH দ্রবণগাঢ়ত্ব c-এর উপর নির্ভর করে না। নির্ভর করে অ্যাসিড ও ক্ষারকের পারস্পরিক শক্তির উপরে।

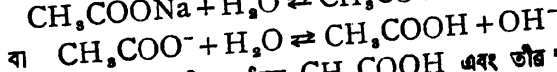
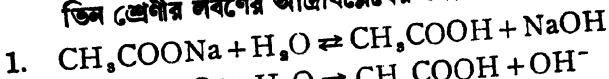
তিন শ্রেণীর লবণের আর্দ্রবিশ্লেষের উদাহরণ :

1. $CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$

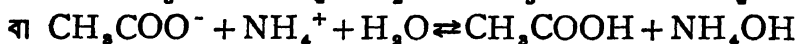
বা $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

লবণ CH_3COONa ক্ষীণ অ্যাসিড CH_3COOH এবং তীব্র ক্ষারক $NaOH$ থেকে উৎপাদিত।

2. $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$

বা $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

লবণ NH_4Cl তীব্র অ্যাসিড HCl ও ক্ষীণ ক্ষারক NH_4OH থেকে উৎপাদিত।

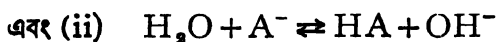
3. $CH_3COONH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

বা $CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$

লবণ CH_3COONH_4 ক্ষীণ অ্যাসিড CH_3COOH এবং ক্ষীণ ক্ষারক NH_4OH থেকে উৎপাদিত।

আর্দ্রবিশ্লেষের কারণ : এক গ্রাম তুল্যাংক অ্যাসিডের (HA) মধ্যে এক গ্রাম তুল্যাংক ক্ষারক (B) যোগ করলে প্রশমন ঘটবে এবং BH^+ এবং A^- উৎপাদিত হবে :

$$HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$$

জলীয় মাধ্যমে বিক্রিয়া ঘটানোর ফলে সংগে সংগে মণ্ডলে আরও দুটি বিক্রিয়া ঘটবে,

(i) $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$
অ্যাসিড ক্ষারক অ্যাসিড ক্ষারক

এবং (ii) $H_2O + A^- \rightleftharpoons HA + OH^-$
অ্যাসিড ক্ষারক অ্যাসিড ক্ষারক

[জল অ্যাসিড ও ক্ষারক উভয় ভাবেই ক্রিয়া করতে পারে।]

(i) বিক্রিয়া অনুসারে মূল ক্ষারক B এবং (ii) বিক্রিয়া অনুসারে মূল অ্যাসিড HA পুনর্গঠিত হয়। এর ফলে প্রশমন বিক্রিয়া অংশত ব্যাহত হয়। প্রশমনের শেষে দ্রবণে কিছু পরিমাণ মুক্ত অ্যাসিড বা ক্ষারক থেকে যায়। এই ঘটনাকেই **আর্দ্রবিশ্লেষ** বলা হয়। সুতরাং লবণের আর্দ্রবিশ্লেষের প্রকৃত কারণ হল অসম্পূর্ণ প্রশমন।

যদি অ্যাসিড ও ক্ষারক উভয়েই তীব্র হয়, তাহলে তাদের তুলনায় H_2O-এর অ্যাসিডশক্তি বা ক্ষারকশক্তি অত্যল্প হওয়ায়, (i) বা (ii) নম্বর বিক্রিয়া প্রকৃতপক্ষে সংঘটিত হবে না। সুতরাং তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক লবণ আর্দ্রবিশ্লেষিত হবে না।

আর্দ্রবিশ্লেষ ধ্রুবকের পরীক্ষামূলক নির্ণয় : অ্যাসিড বা ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবকের সাহায্যে : অস্টওয়াল্ডের লঘুতা-সূত্রের

সাহায্যে পরিবাহিতামিতিক উপায়ে ক্ষীণ অ্যাসিড বা ক্ষীণ ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয় করা যায়। এই বিয়োজন ধ্রুবকসমূহের সাহায্য নিয়ে আর্দ্রবিশ্লেষ ধ্রুবক নির্ণয় করা সম্ভব (47), (57) বা (62) নং সমীকরণের সাহায্যে। যেহেতু সব সমীকরণেই গাঢ়ত্ব ব্যবহার করা হয়, সেইজন্য একমাত্র অসীম লঘুতায় প্রাপ্ত K_a বা K_b-মান ব্যবহার করলে নির্ভুল K_h পাওয়া যায়। দ্রবণে উপস্থিত আয়নসমূহের প্রভাব নির্ণয় করা যায় ডিবাই-হুকেল সীমান্ত সমীকরণের সাহায্য নিয়ে। এর ফলে নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে K_a কিংবা K_b নির্ণয় করার পর উপস্থিত আয়নসমূহের প্রভাবজনিত সংশোধনী প্রয়োগ করে সংশোধিত K_a বা K_b-মান নির্ণয় করা যায়।

2. **pH পরিমাপের দ্বারা ঃ** লবণের দ্রবণের pH মোটামুটি নির্ভুলভাবে মাপা হয় pH নির্ণয়ের প্রমাণ পদ্ধতি অবলম্বন করে। এই pH-থেকে দ্রবণে H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব জানা যায়। যদি লবণটির অ্যাসিড অংশ ক্ষীণ হয়, তাহলে $c_{H^+} = k_w/hc$ হবে। লবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব c পরিমাপযোগ্য হওয়ায় k_w-এর নির্দিষ্ট মান ব্যবহার করে আর্দ্রবিশ্লেষ অঙ্ক h জানা যায়। এরপর (50) নং সমীকরণের সাহায্যে k_h নির্ণয় করা যায়।

যদি লবণের ক্ষারক অংশ ক্ষীণ হয়, তাহলে $c_{H^+} = hc$ হবে। h জানার পর (58) নং সমীকরণের সাহায্যে k_h জানা যায়।

3. **পরিবাহিতা পরিমাপের দ্বারা ঃ** ধরা যাক, ক্ষীণ ক্ষারক ও তীব্র অ্যাসিড থেকে প্রাপ্ত একটি লবণ নেওয়া গেল। এই দ্রবণে লবণের পরিমাণ c গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার হলে, আর্দ্রবিশ্লেষিত নয় এমন লবণের পরিমাণ হবে $(1-h)c$ গ্রাম তুল্যাংক প্রতি লিটার। প্রতি লিটারে উৎপন্ন অ্যাসিডের গ্রাম তুল্যাংকের পরিমাণ হবে hc। ক্ষারক ক্ষীণ হওয়ায় প্রকৃতপক্ষে অবিয়োজিত থাকবে। দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা (Λ) সৃষ্ট হবে $(1-h)$ গ্রাম তুল্যাংক লবণের এবং h গ্রাম তুল্যাংক অ্যাসিডের বিয়োজনের ফলে। লবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা Λ_C এবং অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতা Λ_{HA} হলে,

$$\Lambda = (1-h)\Lambda_C + h\Lambda_{HA} \text{।}$$

দ্রবণের বিশিষ্ট পরিবাহিতা κ হলে, $\Lambda = 1000\kappa/c$। HA-এর পরিমাণ অত্যন্ত সামান্য হওয়ায়, Λ_{HA}-কে অসীম লঘুতায় অ্যাসিডের তুল্যাংক পরিবাহিতার সমান ধরা যায়। সুতরাং $\Lambda_{HA} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{A^-}$ হবে।

Λ_0 নির্ণয় করা একটু দুরূহ ব্যাপার। দ্রবণে যথেষ্ট পরিমাণ ক্ষীণ ক্ষারক যোগ করা হয়, যার ফলে আর্দ্রবিশ্লেষ সম্পূর্ণভাবে বন্ধ হয়। এই অবস্থায় দ্রবণের তুল্যাংক পরিবাহিতা Λ_0-এর সমান হবে। সুতরাং উপরের সমীকরণ থেকে h হিসাব করা যায়। h এবং c-এর সাহায্য নিয়ে k_h হিসাব করা যায়। যদি অ্যাসিড ক্ষীণ হয় এবং ক্ষারক BOH তীব্র হয় তাহলে Λ_{HA}-এর স্থলে Λ_{BOH} হবে এবং আর্দ্রবিশ্লেষ বন্ধ করার জন্য অতিরিক্ত পরিমাণ HA যোগ করতে হবে।

4. **বণ্টন পরিমাপের সাহায্যে:** লবণের একটি উপাদান—ক্ষীণ অ্যাসিড বা ক্ষীণ ক্ষারক যদি এমন একটি দ্রাবকে দ্রবণীয় হয়, যে দ্রাবক জলের সংগে মিশ্রণযোগ্য নয়, তাহলে এই পদ্ধতি প্রয়োগ করা চলে। যেমন অ্যানিলিন হাইড্রোক্লোরাইডের আর্দ্রবিশ্লেষের কথা ধরা যাক। অ্যানিলিন জল ও বেনজিনের মধ্যে দ্রবণীয় সাধারণ দ্রাব, কিন্তু অ্যানিলিন হাইড্রো-ক্লোরাইড বা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের কোনটিই বেনজিনে দ্রবণীয় নয়। বেনজিন ও জলের মধ্যে অ্যানিলিনের বণ্টন গুণাংক (distribution or partition coefficient) D মনে করা যাক। অর্থাৎ পরীক্ষাকালীন উষ্ণতায় $c_{\text{বেনজিন}}/c_{\text{জল}} = D$। আর্দ্রবিশ্লেষিত দ্রবণের নির্দিষ্ট আয়তনের সংগে সম আয়তন বেনজিন নিয়ে ভালো করে নাড়ার পর বেনজিন স্তরে টাইট্রেশনের সাহায্যে অ্যানিলিনের গাঢ়ত্ব ($c_{\text{বেনজিন}}$) মাপা হয়। এই গাঢ়ত্ব c_1 গ্রাম অণু প্রতি লিটার হলে, জলীয় স্তরে অ্যানিলিনের গাঢ়ত্ব হবে c_1/D। মুক্ত অ্যাসিডের পরিমাণ হবে $c_1 + c_1/D$ গ্রাম অণু প্রতি লিটার। সুতরাং আর্দ্রবিশ্লেষিত নয় এমন লবণের গাঢ়ত্ব হবে $c - c_1 - c_1/D$ গ্রাম অণু প্রতি লিটার। $c =$ লবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব। এখন

$$k_h = \frac{c_{\text{অ্যানিলিন}}\, c_{\text{HCl}}}{c_{\text{লবণ}}} = \frac{\frac{c_1}{D}\left(c_1 + \frac{c_1}{D}\right)}{c - c_1 - \frac{c_1}{D}} \quad \cdots \quad (66)$$

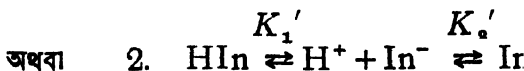
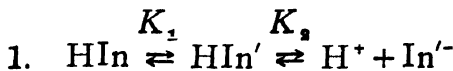
এই সমীকরণের সাহায্যে k_h হিসাব করা যাবে।

অ্যাসিড-ক্ষারক সূচক (Acid-base indicators)**:** যেসকল পদার্থ দ্রবণে যোগ করলে তাদের নির্দিষ্ট বর্ণ দ্বারা দ্রবণের নির্দিষ্ট pH প্রদর্শন করে, তারা অ্যাসিড-ক্ষারক সূচক হিসাবে পরিচিত। বিভিন্ন pH-এ এই সূচক পদার্থের বিভিন্ন বর্ণ দেখা যায়। সুতরাং দ্রবণে এইসব পদার্থের

নির্দিষ্ট পরিমাণ যোগ করার পর দ্রবণের রং দেখে তার pH আন্দাজ করা যায়। অ্যাসিড-ক্ষারক টাইট্রেশনের সময়ে যদি দ্রবণে এরূপ পদার্থ যোগ করা হয়, তাহলে টাইট্রেশনের অগ্রগতির সংগে সংগে দ্রবণের রং পরিবর্তিত হতে থাকে এবং নির্দিষ্ট রং-এর উৎপত্তি দ্বারা টাইট্রেশনের সমাপ্তিবিন্দু নির্ণয় করা যায়। এইসব সূচক পদার্থের অধিকাংশেরই অ্যাসিড মাধ্যমে যে রং থাকে, ক্ষারীয় মাধ্যমে তা আমূল পরিবর্তিত হয়, ফলে সমাপ্তিবিন্দু নির্ণয় করা সহজসাধ্য হয়। যেমন ফিনলথ্যালিন অ্যাসিড দ্রবণে বর্ণহীন, কিন্তু ক্ষারীয় দ্রবণে বেগনী।

অ্যাসিড-ক্ষারক সূচকসমূহ অতিক্ষীণ জৈব অ্যাসিড বা ক্ষারক। এই পদার্থগুলি দ্রবণে টটোমারে পরিবর্তিত হয় এবং মূল পদার্থ ও তার টটোমারের মধ্যে একটি উভমুখী সাম্য বর্তমান থাকে। মূল পদার্থ ও টটোমারের রং পৃথক হয়। মূল পদার্থ থেকে জাত সূচক আয়নের রং মূল পদার্থের রঙের সংগে একই হয় এবং টটোমার থেকে জাত সূচক আয়নের রঙ টটোমারের রঙের অনুরূপ হয়। টটোমেরিক পরিবর্তন দু'ভাবে হতে পারে। অবিয়োজিত অণুর টটোমেরিক পরিবর্তনের পর টটোমার অণুর আয়নীকরণ অথবা মূল পদার্থের আয়নীকরণের ফলে জাত সূচক অণুর টটোমেরিক পরিবর্তন। অর্থাৎ যদি সূচক পদার্থের সংকেত হয় HIn এবং টটোমারের সংকেত হয় HIn′, তাহলে,

$$1.\quad HIn \overset{K_1}{\rightleftharpoons} HIn' \overset{K_2}{\rightleftharpoons} H^+ + In'^-$$

অথবা $$2.\quad HIn \overset{K_1'}{\rightleftharpoons} H^+ + In^- \overset{K_2'}{\rightleftharpoons} In'^-$$

সুতরাং $$K_1 = \frac{a_{HIn'}}{a_{HIn}}; \quad K_2 = \frac{a_{H^+}\, a_{In'^-}}{a_{HIn'}}$$

এবং $$K_1' = \frac{a_{H^+}\, a_{In^-}}{a_{HIn}}; \quad K_2' = \frac{a_{In'^-}}{a_{In^-}}$$

স্পষ্টতই, $$K_1 K_2 = K_1' K_2' = \frac{a_{H^+}\, a_{In'^-}}{a_{HIn}} = K_i \qquad (67)$$

K_{in}-কে সূচক ধ্রুবক (indicator constant) বলা হয়। In' আয়নের রং HIn-এর রং থেকে সম্পূর্ণ পৃথক।

(67) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়,

$$a_{H^+} = K_{in} \frac{a_{HIn}}{a_{In'^-}} = K_{in} \frac{c_{HIn}}{c_{In'^-}} \cdot \frac{f_{HIn}}{f_{In'^-}}$$

বা $pH = pK_{in} + \log \frac{c_{In'^-}}{c_{HIn}} + \log f_{In'^-}$ [$f_{HIn} = 1$, ধরা যায়].

$\log f_{In'^-}$ অধিকাংশ ক্ষেত্রেই খুব ছোট হয়। সেইজন্য লেখা যায়,

$$pH = pK_{in} + \log \frac{[In'^-]}{[HIn]}$$

$$= pK_{in} + \log \frac{\text{ক্ষারীয় রং-এর তীব্রতা}}{\text{আম্লিক রং-এর তীব্রতা}} \quad \cdots \quad (68)$$

রং-পরিবর্তন লক্ষণীয় হয় সাধারণত $[In'^-]/[HIn]$ অনুপাতের 10 থেকে 1/10 মান পর্যন্ত। সুতরাং রং-পরিবর্তনের pH স্তর হবে,

$$pH = pK_{in} \pm 1 \quad \cdots \quad (69)$$

সূচক যদি ক্ষীণ ক্ষারক হয় (InOH), তাহলে অনুরূপভাবে পাওয়া যাবে,

$$K_{in} = K_1 K_2 = K_1' K_2' = \frac{a_{In'^+} a_{OH^-}}{a_{InOH}} \quad \cdots \quad (70)$$

অর্থাৎ $a_{OH^-} = K_{in} \frac{a_{InOH}}{a_{In'^+}}$

বা $pOH = pK_{in} + \log \frac{[In'^+]}{[InOH]}$

[সক্রিয়তা গুণাংকসমূহকে 1 ধরে] $\cdots$ (71)

pH পাওয়া যাবে $pH = pK_w - pOH$ সমীকরণ থেকে। In'^+ আয়নের রং মূল সূচক InOH-এর রং-এর থেকে ভিন্ন।

উপরের আলোচনা থেকে এ কথা বোঝা যায় যে সূচক পদার্থসমূহের রং দ্রবণের যে কোন pH মানেই লক্ষণীয় হবে এমন নয়। pH পার্থক্যের ফলে রং-এর পার্থক্য লক্ষণীয় হবে কেবলমাত্র নির্দিষ্ট pH স্তরে ($= pK_{in} \pm 1$)। এই স্তরে ক্ষারীয় রং ও আম্লিক রং-এর মাত্রার অনুপাত অনুসারে দ্রবণের মোট রং-এর উদ্ভব হবে। সাধারণত $0{\cdot}2pH$ পার্থক্যে রং-এর পার্থক্য ভালোভাবে লক্ষ্য করা যায়। কোন কোন সূচকের ক্ষেত্রে 0·1 বা তার চেয়ে কম pH পার্থক্যেও রং-এর পার্থক্য ধরা পড়ে। এই নির্দিষ্ট pH স্তরের বাইরে

সূচকের ক্ষারীয় বা আম্লিক রং-ই প্রাধান্য পায়, ফলে রং-এর বাস্তব পরিবর্তন ঘটে না। রং-পরিবর্তনের pH-স্তর সূচক ধ্রুবক K_{in}-এর উপর নির্ভরশীল। সুতরাং বিভিন্ন K_{in}-বিশিষ্ট সূচক ব্যবহার করে বিভিন্ন pH-স্তরে রঙের পরিবর্তন পাওয়া যাবে।

দ্রবণের pH মাপন : উপরের নীতি অনুসরণ করে কোন দ্রবণের pH মাপা যায়। দ্রবণের pH-এর মোটামুটি মান জানা থাকলে ভালো হয় (ক্ষারীয় বা আম্লিক তা সহজেই লিট্‌মাস কাগজের সাহায্যে বোঝা যায়)। নির্দিষ্ট pK_{in} মানবিশিষ্ট (দ্রবণের pH-এর যত কাছাকাছি হয় ততই ভালো) সূচক নেওয়া হয়। হেণ্ডারসন সমীকরণ অনুসরণ করে লবণ-অ্যাসিড গাঢ়ত্ব অনুপাত কমিয়ে-বাড়িয়ে কয়েকটি নির্দিষ্ট pH-এর বাফার দ্রবণ তৈরী করা হয়। যে অ্যাসিড বাফার প্রস্তুতিতে ব্যবহার করা হবে তার pK_a-মান দ্রবণের pH-মানের ± 1-এর মধ্যে থাকা প্রয়োজন। যদি ক্ষারীয় দ্রবণ নেওয়া হয় তাহলে ক্ষারীয় বাফার-শ্রেণী তৈরী করতে হবে। এরপর প্রত্যেকটি বাফার দ্রবণের নির্দিষ্ট আয়তন বিভিন্ন পরীক্ষানলে নেওয়া হয়। অপর একটি পরীক্ষানলে ঐ নির্দিষ্ট আয়তন পরীক্ষাধীন দ্রবণ নেওয়া হয়।

তালিকা 10·3. কয়েকটি অ্যাসিড-ক্ষারক সূচক

সূচক	pK_{in} (25°C)	অ্যাসিড রং	ক্ষারীয় রং
ব্রোমোফিনল ব্লু	4·0	নীল	হলুদ
মিথাইল অরেঞ্জ	3·7	কমলা	হলুদ
মিথাইল রেড	5·1	লাল	হলুদ
ব্রোমোক্রেসল পার্প্‌ল্	6·3	হলুদ	বেগনী
ব্রোমোথাইমল ব্লু	7·0	হলুদ	নীল
ফিনল রেড	7·9	হলুদ	লাল
ক্রেসল রেড	8·3	হলুদ	লাল
থাইমল ব্লু	8·9	হলুদ	নীল
ফিনলথ্যালিন	9·6	রংহীন	বেগনী
থাইমলথ্যালিন	9·2	রংহীন	নীল

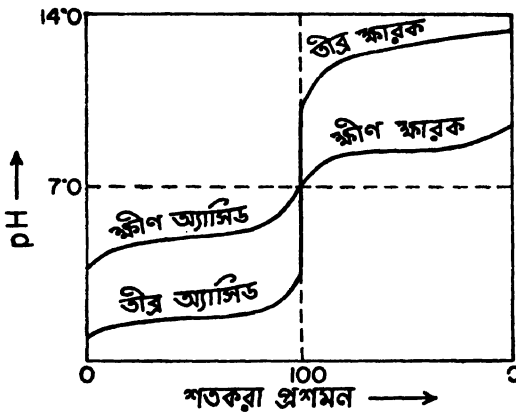
প্রত্যেকটি দ্রবণে নির্দিষ্ট পরিমাণ সূচক দ্রবণ যোগ করা হয়। পরীক্ষাধীন দ্রবণের রঙের সংগে যে পরীক্ষানলের বাফারের রং মিলে যাবে, দ্রবণের pH সেই বাফার দ্রবণের pH-এর সমান হবে।

অ্যাসিড-ক্ষারক টাইট্রেশন : অ্যাসিড-ক্ষারক টাইট্রেশনে যে দ্রবণকে টাইট্রেট করা হয় তার মধ্যে সামান্য পরিমাণ সূচক যোগ করা হয়। টাইট্রেশন শেষ হবার সংগে সংগে এই সূচকেরও রং পরিবর্তিত হয়। এইভাবে সমাপ্তি-বিন্দু নির্ণয় করা যায়। কিন্তু বিভিন্ন সূচকের রং-পরিবর্তনের pH বিভিন্ন। এইজন্য প্রশমনের পরে যে দ্রবণ পাওয়া যায় তার আসন্ন pH-মান জানা থাকা প্রয়োজন। এই pH-মানে রং-পরিবর্তন প্রয়োজনীয় হওয়ায় এমন সূচক ব্যবহার করতে হবে যার রঙের পরিবর্তন এই pH-মানে লক্ষণীয় হবে। তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক বিক্রিয়ার সমাপ্তিবিন্দুর ঠিক আগে ও ঠিক পরে, অর্থাৎ যথাক্রমে যখন টাইট্রান্ট একফোঁটা যোগ করতে বাকী আছে এবং একফোঁটা বেশি যোগ করা হয়েছে এমন অবস্থায়, উৎপন্ন দ্রবণের pH-মানের মধ্যে বিরাট পার্থক্য (3·6 থেকে 10·4) লক্ষ্য করা যায়। এই pH-মানের মধ্যে পরিচিত যে কোন সূচকেরই রং-পরিবর্তন ঘটে। ফলে যে কোন সূচকই এই ধরনের টাইট্রেশনে ব্যবহার করা চলে। কিন্তু ক্ষীণ অ্যাসিড তীব্র ক্ষারক বিক্রিয়ার ফলে উৎপন্ন লবণের আর্দ্রবিশ্লেষ ঘটে, ফলে প্রশমনবিন্দুতে দ্রবণটি সামান্য ক্ষারীয় হবে। সুতরাং এক্ষেত্রে এমন সূচক ব্যবহার করতে হবে যার রঙের পরিবর্তন ঘটে ক্ষারীয় pH-এ। ফিনলথ্যালিন এইসব ক্ষেত্রে ব্যাপকভাবে ব্যবহৃত হয়। বিপরীতক্রমে যদি অ্যাসিড তীব্র এবং ক্ষারক ক্ষীণ হয়, তাহলে এমন সূচক ব্যবহার করতে হবে যার রঙের পরিবর্তন ঘটবে আম্লিক pH-এ। মিথাইল অরেঞ্জ ও মিথাইল রেড এইসব ক্ষেত্রে অধিক ব্যবহৃত হয়।

তীব্র অ্যাসিড-তীব্র ক্ষারক টাইট্রেশনের সময়ে দ্রবণের pH কিভাবে পরিবর্তিত হয় তা পরপৃষ্ঠায় দেখানো হল। 10 মিলিলিটার $N/10$ অ্যাসিড দ্রবণে $N/10$ ক্ষার যোগ করা হচ্ছে।

লক্ষণীয় যে প্রথমে pH অতি ধীরে বাড়তে থাকে। প্রশমনের সময়ে pH-এর হঠাৎ উল্লম্ফন ঘটে। ক্ষীণ অ্যাসিডের অসম্পূর্ণ বিয়োজনের ফলে pH 7 পর্যন্ত কোন উল্লম্ফন পাওয়া যায় না, কিন্তু ক্ষারক তীব্র হওয়ায় 7·0 থেকে 10·4 পর্যন্ত উল্লম্ফন ঘটে। অ্যাসিড তীব্র কিন্তু ক্ষারক ক্ষীণ হলে 3·6 থেকে 7·0 উল্লম্ফন পাওয়া যাবে, কিন্তু 7-এর উপরে কোন উল্লম্ফন ঘটবে

যুক্ত ক্ষার (মি.লি.)		pH	যুক্ত ক্ষার (মি.লি)		pH
0	—	1	9·95	—	3·6
5	—	1·5	10·0	—	7·0
9	—	2·3	10·05	—	10·4
9·9	—	3·3	10·1	—	10·7

না। উভয়েই যদি ক্ষীণ হয় তাহলে pH 7-এর নিচে বা উপরে কোন ক্ষেত্রেই উল্লম্ফন ঘটবে না। এই কারণে ক্ষীণ অ্যাসিড - ক্ষীণ ক্ষারক টাইট্রেশন করা যায় না। নিচে অ্যাসিড-ক্ষারক প্রশমন লেখগুলি দেওয়া হল (চিত্র নং 10·3) ঃ

চিত্র 10·3. অ্যাসিড-ক্ষারক প্রশমন লেখ

উদাহরণ ঃ $25°C$ উষ্ণতায় একটি একক্ষারীয় জৈব অ্যাসিডের ($K_a=1·1\times10^{-5}$) 0·1N জলীয় দ্রবণকে 0·1N জলীয় NaOH দ্রবণ দ্বারা টাইট্রেট করা হল। (i) ক্ষার যোগ করার পূর্বে, (ii) দুই-তৃতীয়াংশ প্রশমনের পর এবং (iii) প্রশমনবিন্দুতে অ্যাসিড দ্রবণের pH হিসাব কর।

(i) অ্যাসিডটির বিয়োজন অংক (0·1N দ্রবণে) α হলে, $K_a=0·1\alpha^2$ হবে। বিয়োজন সামান্য হওয়ায়, $K_a=\alpha^2c$ সমীকরণ প্রযোজ্য হবে।

সুতরাং

$$\alpha = \sqrt{1{\cdot}1 \times 10^{-5}/0{\cdot}1} = 1{\cdot}049 \times 10^{-2}$$

$$c_{H^+} = \alpha c = 1{\cdot}049 \times 10^{-2} \times 0{\cdot}1 = 1{\cdot}049 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \quad pH = -\log 1{\cdot}049 \times 10^{-3} = 2{\cdot}8$$

(ii) ধরা যাক, 30 মি.লি. অ্যাসিড দ্রবণে 20 মি.লি. ক্ষার দ্রবণ যোগ করা হল। তাহলে দুই-তৃতীয়াংশ অ্যাসিড প্রশমিত হবে। উৎপন্ন 50 মি.লি. দ্রবণের মধ্যে অপ্রশমিত 10 মি.লি. $N/10$ অ্যাসিড থাকায় অ্যাসিডের গাঢ়ত্ব হবে $10 \times 0{\cdot}1/50 = 0{\cdot}02N$। উৎপন্ন লবণের গাঢ়ত্ব হবে দ্বিগুণ, অর্থাৎ $0{\cdot}04N$। উৎপন্ন দ্রবণে অ্যাসিড ও তার লবণ থাকায় এটি একটি বাফার দ্রবণ হবে। এর pH পাওয়া যাবে নিচের মত :

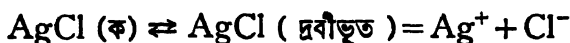
$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{অ্যাসিড}]}$$

$$= -\log 1{\cdot}1 \times 10^{-5} + \log \frac{0{\cdot}04}{0{\cdot}02} = 5{\cdot}26$$

(iii) প্রশমনবিন্দুতে দ্রবণে কেবলমাত্র লবণ থাকবে। এর গাঢ়ত্ব হবে প্রারম্ভিক অ্যাসিড-গাঢ়ত্বের অর্ধেক, অর্থাৎ $0{\cdot}05N$। এই লবণ আর্দ্রবিশ্লেষিত হওয়ায়, এর pH পাওয়া যাবে নিচের মত :

$$pH = \tfrac{1}{2}pK_w + \tfrac{1}{2}pK_a + \tfrac{1}{2}\log c$$
$$= 7 + \tfrac{1}{2}(-\log 1{\cdot}1 \times 10^{-5}) + \tfrac{1}{2}\log 0{\cdot}05 = 8{\cdot}83$$

দ্রাব্যতা গুণফল (Solubility product) : স্বল্পদ্রাব্য কোন লবণের, যেমন AgCl-এর, সম্পৃক্ত দ্রবণে লবণের কঠিন দশা ও দ্রবীভূত আয়নের মধ্যে নিম্নোক্ত সাম্য বর্তমান থাকে :

$$AgCl\ (\text{ক}) \rightleftharpoons AgCl\ (\text{দ্রবীভূত}) = Ag^+ + Cl^-$$

দ্রবীভূত AgCl সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। ফলে AgCl (ক) ও $Ag^+ + Cl^-$-এর মধ্যে সাম্য থাকবে। এই দ্রবীভবন প্রক্রিয়ার গিব্‌স্-বিভবের পরিবর্তন (ΔG) হবে,

$$\Delta G = \mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-} - \mu_{AgCl\,(\text{ক})} \qquad \cdots \qquad (72)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (T) সাম্যাবস্থায় $\Delta G = 0$ হওয়ায়

$$\mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-} = \mu_{AgCl\,(\text{ক})}$$

μ সংকেত রাসায়নিক বিভব নির্দেশক। $\mu = \mu^\circ + RTln\ a$ সমীকরণ ব্যবহার করে পাওয়া যায়,

$$\mu^\circ_{Ag^+} + RTln\ a_{Ag^+} + \mu^\circ_{Cl^-} + RT\ ln\ a_{Cl^-} = \mu^\circ_{AgCl\,(ক)} + RTln\ a_{AgCl\,(ক)}$$

AgCl (ক)-এর সক্রিয়তা 1 হওয়ায়,

$$RTln\ a_{Ag^+}a_{Cl^-} = \mu^\circ_{AgCl\,(ক)} - \mu^\circ_{Ag^+} - \mu^\circ_{Cl^-} = \text{ধ্রুবক}।$$

সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, $a_{Ag^+}a_{Cl^-} = K_s = \text{ধ্রুবক}$। ... (73)

K_s-কে AgCl-এর **দ্রাব্যতা গুণফল** বা **সক্রিয়তা দ্রাব্যতা গুণফল** (activity solubility product) বলা হয়।

Ag^+ ও Cl^- আয়নের গড় সক্রিয়তা গুণাংক $f_\pm$ হলে,

$$K_s = c_{Ag^+}c_{Cl^-}f_\pm^2 \quad \cdots \quad (74)$$

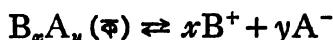
অত্যল্প দ্রবণীয় পদার্থের সম্পৃক্ত দ্রবণে আয়নের সংখ্যা খুবই কম হওয়ায় $f_\pm$ 1-এর সমান হয়। সেক্ষেত্রে K_s-এর পরিবর্তে k_s লিখে পাওয়া যায়,

$$k_s = c_{Ag^+}c_{Cl^-} \quad \cdots \quad (75)$$

k_s-কে **গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা গুণফল** (concentration solubility product) বলা যায়। এক্ষেত্রে K_s এবং k_s-এর মধ্যে সম্পর্ক হবে,

$$K_s = k_s\ f_\pm^2 \quad \cdots \quad (76)$$

AgCl এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্য। সাধারণ ক্ষেত্রে লবণ যদি B_xA_y হয়, তাহলে সাম্য হবে,

$$B_xA_y\,(ক) \rightleftharpoons xB^+ + yA^-$$

এবং দ্রাব্যতা গুণফল হবে,

$$K_s = a_{B^+}{}^x a_{A^-}{}^y = c_{B^+}{}^x . c_{A^-}{}^y . f_\pm{}^{x+y} \quad \cdots \quad (76a)$$

গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা গুণফল হবে,

$$k_s = c_{B^+}{}^x c_{A^-}{}^y \quad \cdots \quad (77)$$

এখন $\quad K_s = k_s f_\pm{}^{x+y} \quad \cdots \quad (78)$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় K_s ধ্রুবক। কিন্তু k_s কেবলমাত্র সেইসব ক্ষেত্রেই ধ্রুবক

হবে যেসব ক্ষেত্রে $f_\pm$ 1-এর সমান হবে। সুতরাং আয়নীয় গাঢ়ত্বের সংগে k_s-এর পরিবর্তন ঘটতে পারে।

যদি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় B_xA_y লবণের দ্রাবতা s গ্রাম অণু প্রতি লিটার হয়, তাহলে $c_{B^+}=xs$ এবং $C_{A^-}=ys$ গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার হবে। সুতরাং

$$k_s=c_{B^+}{}^x c_{A^-}{}^y=(xs)^x(ys)^y=x^x y^y s^{x+y} \quad \cdots \quad (79)$$

দ্রাব্যতা গুণফল ও দ্রাব্যতার মধ্যে সম্পর্ক এই সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়। দ্রাব্যতা গুণফল থেকে দ্রাব্যতা পাওয়া যায় নিচের সমীকরণ থেকে ঃ

$$s=\left(\frac{k_s}{x^x y^y}\right)^{\frac{1}{x+y}} \quad \cdots \quad (80)$$

এক-এক লবণের, যেমন AgCl বা $BaSO_4$ জাতীয় লবণের ক্ষেত্রে

$$s=\sqrt{k_s} \quad \cdots \quad (81)$$

k_s নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ধ্রুবক হওয়ায়, লবণের দ্রাব্যতা s নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট হবে। ডিবাই-হুকেল সীমাস্থ সমীকরণ থেকে আমরা জানি যে, দ্রবণের আয়নীয় শক্তি বৃদ্ধি পেলে সক্রিয়তা গুণাংক $f_\pm$-এর মান কমে যায়। সুতরাং দ্রবণে অন্যপ্রকার আয়নের উপস্থিতি ঘটলে $f_\pm$-এর মান কমে যেতে পারে। সেক্ষেত্রে k_s-এর মান নির্দিষ্ট থাকে না। কিন্তু সক্রিয়তা দ্রাব্যতা গুণফল K_s ধ্রুবক হয়।

স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রবণে যদি সাধারণ আয়নসমন্বিত কোন লবণ যোগ করা হয়, তাহলে স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা হ্রাস পায়। নিচের আলোচনা থেকে এ কথা স্পষ্ট বোঝা যাবে। ধরা যাক লবণটি একটি এক-এক তড়িৎ-বিশ্লেষ্য এবং এর স্বাভাবিক দ্রাব্যতা, নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, s গ্রাম অণু প্রতি লিটার। তাহলে

$$k_s=s^2 \quad \cdots \quad (82)$$

এখন যদি একটি সাধারণ আয়ন x গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার যোগ করা হয় এবং তার ফলে পরিবর্তিত দ্রাব্যতা s' হয়, তাহলে,

$$k_s=s'(s'+x) \quad \cdots \quad (83)$$

(82) এবং (83) নং সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$s'(s'+x)=s^2 \text{।}$$

x ধনাত্মক হওয়ায় $s' < s$ হবে। অর্থাৎ সাধারণ আয়নের উপস্থিতিতে স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা হ্রাস পায়।

গাঢ়ত্বের পরিবর্তে সক্রিয়তা ধরলে হিসাব হবে নিচের মত:

$$K_s = s^2 f_\pm^2 \text{ এবং } K_s = s'(s'+x)f'^2_\pm$$

$f'_\pm$ পরিবর্তিত গড় সক্রিয়তা গুণাংক। অতএব

$$s'(s'+x)f'^2_\pm = s^2 f_\pm^2$$

$$\text{বা} \quad s'(s'+x) = s^2\left(\frac{f_\pm}{f'_\pm}\right)^2 \qquad \cdots \qquad (84)$$

$f_\pm > f'_\mp$, কেননা $f'_\pm$ বর্ধিত আয়নীয় শক্তিতে সক্রিয়তা গুণাংক। সুতরাং (84) নং সমীকরণের ডানদিকের মান আরও বেড়ে যাবে। স্পষ্টতই $s' < s$।

কোন কোন ক্ষেত্রে স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রবণে সাধারণ আয়নসমন্বিত লবণ যোগ করার ফলে, যেমন AgCN দ্রবণে KCN যোগ করার ফলে, স্বল্প-দ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা অস্বাভাবিকভাবে বেড়ে যায়। এর কারণ জটিল আয়ন গঠন। যেমন এক্ষেত্রে $Ag(CN)_2^-$ আয়ন গঠিত হওয়ার ফলে AgCN-এর আয়নীকরণ থেকে উদ্ভূত Ag^+ আয়ন অপসৃত হয়। ফলে অধিক পরিমাণে AgCN দ্রবীভূত হয়ে আয়নিত হয়। এইভাবে দ্রাব্যতা বেড়ে যায়। AgCl দ্রবণে NH_4Cl বা HgI_2 দ্রবণে KI যোগ করার ফল একইরকম হয়।

উদাহরণ: সাধারণ উষ্ণতায় বেরিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা গুণফল $9{\cdot}2 \times 10^{-11}$। $0{\cdot}1N$ সালফিউরিক অ্যাসিডে ঐ উষ্ণতায় বেরিয়াম সালফেটের দ্রাব্যতা কত হবে? আয়নসমূহের প্রত্যেকের সক্রিয়তা গুণাংক 1 ধর।

$0{\cdot}1N$ H_2SO_4 দ্রবণে দ্রাব্যতা s হলে, $c_{Ba^{2+}} = s$ গ্রাম আয়ন/লি. এবং $c_{SO_4^{=}} = s + 0.05$ গ্রাম আয়ন/লি.। সুতরাং

$$k_s = 9{\cdot}2 \times 10^{-11} = s\,(s+0.05) \simeq 0{\cdot}05s$$

$$\therefore \quad s = 1{\cdot}84 \times 10^{-9} \text{ গ্রাম অণু/লি.।}$$

দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয়: 1. পরিবাহিতা পদ্ধতি: কোলরাশ সূত্রের সাহায্যে স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয় করা যাবে ('পরিবাহিতা'

অধ্যায় দ্রষ্টব্য)। দ্রাব্যতার জ্ঞান থেকে দ্রাব্যতা গুণফল k_s নির্ণয় করা যায়। যেমন এক-এক লবণের ক্ষেত্রে $s^2 = k_s$।

2. **তড়িচ্চালক বল পদ্ধতি :** এই পদ্ধতিতে সক্রিয়তা দ্রাব্যতা গুণফল K_s নির্ণয় করা যায়। E.M.F. পরিমাপের প্রয়োগ প্রসংগে এই পদ্ধতি আলোচনা করা হয়েছে।

দ্রাব্যতা গুণফল ও রাসায়নিক বিশ্লেষণ : সাধারণ আয়নের উপস্থিতিতে লবণের দ্রাব্যতা কমে যায়। ফলত দ্রবণ থেকে ঐ লবণ অধঃক্ষিপ্ত হয়। দ্রবণ থেকে কোন আয়নের অপসারণের জন্য অতিরিক্ত পরিমাণ অপর

তালিকা 10·4. সাধারণ উষ্ণতায় দ্রাব্যতা গুণফল

পদার্থ	k_s	পদার্থ	k_s
$AgCl$	$1{\cdot}5\times10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	1×10^{-36}
$AgBr$	$7{\cdot}7\times10^{-13}$	$Al(OH)_3$	1×10^{-33}
AgI	$0{\cdot}9\times10^{-16}$	$Cr(OH)_3$	1×10^{-30}
Ag_2CrO_4	$2{\cdot}5\times10^{-12}$	$Zn(OH)_2$	1×10^{-17}
$BaSO_4$	$9{\cdot}2\times10^{-11}$	$Co(OH)_2$	2×10^{-16}
$SrSO_4$	$2{\cdot}8\times10^{-7}$	$Ni(OH)_2$	1×10^{-14}
$CaSO_4$	$2{\cdot}3\times10^{-4}$	$Mg(OH)_2$	6×10^{-12}
$PbCl_2$	$2{\cdot}4\times10^{-4}$	HgS	3×10^{-54}
$PbBr_2$	$7{\cdot}9\times10^{-5}$	PbS	4×10^{-28}
PbI_2	$8{\cdot}7\times10^{-9}$	CuS	3×10^{-42}
$CaCO_3$	$4{\cdot}8\times10^{-9}$	CdS	4×10^{-29}
CaF_2	$3{\cdot}2\times10^{-11}$	MnS	2×10^{-15}
$CuCl$	1×10^{-6}	NiS	$1{\cdot}4\times10^{-24}$
$CuBr$	$1{\cdot}6\times10^{-11}$	CoS	2×10^{-27}
CuI	5×10^{-12}	ZnS	1×10^{-23}

একটি আয়ন যোগ করা হয়, যে আয়ন দ্রবণে উপস্থিত আয়নের সঙ্গে সংযুক্ত হয়ে একটি স্বল্পদ্রাব্য লবণ গঠন করে। দ্রাব্যতা গুণফল দ্রবণে সাম্যাবস্থায় আয়নের সর্বাধিক পরিমাণ নির্দেশক। সুতরাং যখনই কোন লবণের দুটি

আয়নের গাঢ়ত্ব গুণফল দ্রাব্যতা গুণফলকে ছাড়িয়ে যাবে তখনই অধঃক্ষেপণ ঘটবে, কারণ k_s-এর মান নির্দিষ্ট থাকবে। যেমন Ag^+ আয়নসমন্বিত কোন দ্রবণে HCl যোগ করলে, $c_{Ag^+}c_{Cl^-}$ AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফলকে ছাড়িয়ে যায় এবং AgCl-এর অধঃক্ষেপণ ঘটে। সাধারণ উষ্ণতায় এই দ্রাব্যতা গুণফল 10^{-10}-এর কাছাকাছি। যদি দ্রবণে HCl-এর নর্ম্যালিটি $0{\cdot}1N$ হয়, তাহলে দ্রবণে Ag^+ আয়নের সর্বাধিক পরিমাণ হবে প্রতি লিটারে 10^{-9} গ্রাম আয়নের মত। অর্থাৎ Ag^+ আয়ন প্রায় সম্পূর্ণ অধঃক্ষিপ্ত হবে। সব অধঃক্ষেপণের ক্ষেত্রে একই নীতি প্রযোজ্য।

সালফাইডসমূহের অধঃক্ষেপণ : H_2S একটি ক্ষীণ অ্যাসিড, $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$। H_2S-এর বিয়োজন ধ্রুবক সাধারণ উষ্ণতায় 10^{-22}-এর কাছাকাছি। এই অবস্থায় H_2S জলে দ্রবীভূত হয়ে মোটামুটি $0{\cdot}1N$ দ্রবণ তৈরী করে। অর্থাৎ $c_{H_2S} = 0{\cdot}1$। তাহলে,

$$\frac{c_{H^+}^2\, c_{S^{2-}}}{c_{H_2S}} = 10^{-22}$$

$$\text{বা} \qquad c_{S^=} = \frac{10^{-22} \times 0{\cdot}1}{c_{H^+}^2} = \frac{10^{-23}}{c_{H^+}^2} \qquad \cdots \qquad (85)$$

এই সমীকরণ থেকে জলে সালফাইড আয়নের গাঢ়ত্ব পাওয়া যায়। এই গাঢ়ত্ব দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢ়ত্বের উপরে বেশিরকম নির্ভরশীল। H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব বেশি হলে সালফাইড আয়নের পরিমাণ কমে যাবে। সেক্ষেত্রে সেইসব সালফাইড অধঃক্ষিপ্ত হবে যাদের দ্রাব্যতা গুণফল অপেক্ষাকৃত কম। H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব যত কমতে থাকবে S^{2-} আয়নের গাঢ়ত্ব ততই বাড়তে থাকবে, ফলে অপেক্ষাকৃত বেশি দ্রাব্যতা-গুণফলবিশিষ্ট সালফাইডসমূহেরও অধঃক্ষেপণ ঘটতে থাকবে। এই কারণে কিছু কিছু সালফাইড অধঃক্ষেপ অ্যাসিড মাধ্যমে, আর কিছু কিছু সালফাইড অধঃক্ষেপ ক্ষারীয় মাধ্যমে পাওয়া যায়। দেখানো যায় যে অত্যধিক অ্যাসিড গাঢ়ত্বে মার্কারী বা কপার সালফাইডের অধঃক্ষেপণ ঘটলেও লেড বা ক্যাডমিয়াম সালফাইডের অধঃক্ষেপণের জন্য মাধ্যমের অ্যাসিড গাঢ়ত্ব খুবই কমিয়ে দেওয়া প্রয়োজন। যেমন $1N$ অ্যাসিড দ্রবণে,

$$c_{Hg^{++}} = 3 \times 10^{-54}/10^{-23} = 3 \times 10^{-31}$$

$$c_{Cu^{++}} = 3 \times 10^{-42}/10^{-23} = 3 \times 10^{-19}$$

$$c_{Pb^{++}} = 4\times10^{-26}/10^{-22} = 4\times10^{-}$$
$$c_{Cd^{++}} = 4\times10^{-29}/10^{-22} = 4\times10^{-6}$$
$$c_{Zn^{++}} = 1\times10^{-22}/10^{-22} = 1 \text{ গ্রাম আয়ন/লিটার।}$$

এ-থেকে দেখা যাচ্ছে যে HgS এবং CuS-এর সম্পূর্ণ অধঃক্ষেপণ ঘটবে। কিন্তু দ্রবণে Pb^{++} বা Cd^{++} আয়নের অবশিষ্ট গাঢ়ত্ব বেশ বেশি হওয়ায় এদের সম্পূর্ণ অধঃক্ষেপণ ঘটবে না। ZnS-এর অধঃক্ষেপণ মোটেই হবে না।

H^+ আয়ন-গাঢ়ত্ব কমিয়ে দিলে $S^=$ আয়নের পরিমাণ বেড়ে যাওয়ায় অধঃক্ষেপণের মাত্রাও বেড়ে যাবে। যেমন $0{\cdot}1N$ ক্ষারীয় মাধ্যমে (অর্থাৎ $c_{H^+} = 10^{-13}$ গ্রাম আয়ন/লিটার)

$$c_{S^=} = 10^{-22}/10^{-26} = 10^{3} \text{ গ্রাম আয়ন/লিটার।}$$

উপরের ন্যায় হিসাব করে দেখা যাবে যে রাসায়নিক আঙ্গিক বিশ্লেষণে দ্বিতীয় ও তৃতীয় (B) গ্রুপে যেসকল সালফাইডের অধঃক্ষেপণ হয়, $S^=$ আয়নের এই গাঢ়ত্বে তাদের সকলেরই অধঃক্ষেপণ ঘটবে। এই কারণে দ্বিতীয় গ্রুপে অসম্পূর্ণ অধঃক্ষেপণ হলে, তৃতীয় (B) গ্রুপে দ্বিতীয় গ্রুপের অবশিষ্ট আয়নসমূহ অধঃক্ষিপ্ত হয়।

লেড বা ক্যাডমিয়াম আয়ন দ্বিতীয় গ্রুপেই অধঃক্ষিপ্ত হবে, কেবল দ্রবণের c_{H^+} যথেষ্ট কমিয়ে দিতে হবে। এইজন্য অনেকসময়ে দ্রবণে জল যোগ করে লঘু করে নিয়ে H_2S চালনা করা হয়। এই অবস্থায় PbS ও CdS-এর অধঃক্ষেপ পাওয়া যায়।

হাইড্রক্সাইডসমূহের অধঃক্ষেপণ : তৃতীয় (A) গ্রুপে তিনটি হাইড্রক্সাইড (Fe^{3+}, Al^{3+} ও Cr^{3+}-এর) অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই অধঃক্ষেপণের জন্য OH^- আয়নের গাঢ়ত্ব রাখতে হয় খুব কম। অন্যথায় পরবর্তী গ্রুপসমূহের আয়নসমূহের হাইড্রক্সাইডও অধঃক্ষিপ্ত হবে। এইজন্য NH_4OH-এর বিয়োজনকে কমিয়ে দেবার জন্য দ্রবণে NH_4Cl যোগ করা হয় অধিক পরিমাণে। এই অবস্থায় যে সামান্য পরিমাণ OH^- আয়ন দ্রবণে থাকে তা $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ও $Cr(OH)_3$-এর অধঃক্ষেপণ ঘটানোর জন্য যথেষ্ট। এই তিনটি হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা গুণফল খুব কম হওয়ায় এই অবস্থায় ধাতব আয়ন ও হাইড্রক্সাইড আয়নের গাঢ়ত্বের গুণফল তাদের দ্রাব্যতা গুণফলকে সহজেই অতিক্রম করে যায়। অন্যান্য হাইড্রক্সাইডের দ্রাব্যতা গুণফল অপেক্ষাকৃত বেশি হওয়ায়, তাদের ক্ষেত্রে এরূপ ঘটে না।

ক্ষীণ অ্যাসিড থেকে প্রাপ্ত স্বল্পদ্রাব্য লবণসমূহের দ্রবণীয়তা (তীব্র অ্যাসিডে) : স্বল্পদ্রাব্য লবণের অ্যাসিড অংশ ক্ষীণ হলে, সেইসব লবণ সহজেই তীব্র অ্যাসিডে দ্রবীভূত হয়। কারণ তীব্র অ্যাসিডের H^+ আয়ন ক্ষীণ অ্যাসিডমূলকের সংগে যুক্ত হয়ে অবিয়োজিত ক্ষীণ অ্যাসিড তৈরী করে। এই কারণে জলে স্বল্পদ্রাব্য ক্যালসিয়াম ফসফেট HCl দ্রবণে দ্রবীভূত হয়। জলে ক্যালসিয়াম ফসফেটের দ্রাব্যতা তার দ্রাব্যতা গুণফল দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হবে।

$$k_s = c_{Ca^{++}}{}^3 \, c_{PO_4^{\equiv}}{}^2 \quad [\because \; Ca_3(PO_4)_2 = 3Ca^{++} + 2PO_4^{\equiv}]$$

H^+ আয়ন $PO_4^{\equiv}$-এর সংগে যুক্ত হয়ে অবিয়োজিত H_3PO_4 অণু গঠন করায়, দ্রবণে $PO_4^{\equiv}$ আয়নের গাঢ়ত্ব কমে যায় এবং সেই গাঢ়ত্বহ্রাস পূরণের জন্য আরো ক্যালসিয়াম ফসফেট দ্রবীভূত হয়ে আয়নিত হয়।

সূচক হিসাবে পটাশিয়াম ক্রোমেটের ব্যবহার : $AgNO_3$ দ্বারা KCl-কে টাইট্রেট করার সময়ে K_2CrO_4-কে সূচক হিসাবে ব্যবহার করা যায়। AgCl ও Ag_2CrO_4-এর দ্রাব্যতা গুণফল নিচের মত :

$$k_{AgCl} = c_{Ag^+} c_{Cl^-} = 1 \times 10^{-10}$$

$$k_{Ag_2CrO_4} = c_{Ag^+}{}^2 c_{CrO_4^{2-}} = 2{\cdot}5 \times 10^{-12}$$

ধরা যাক KCl দ্রবণের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব $0{\cdot}1N$ এবং যুক্ত K_2CrO_4-এর গাঢ়ত্ব $0{\cdot}01N$। স্বল্পপরিমাণে $AgNO_3$ যোগ করার ফলে, ধরা যাক, c_{Ag^+} হল $10^{-8}N$। তাহলে $c_{Ag^+}c_{Cl^-} = 10^{-9}$ হওয়ায় AgCl অধঃক্ষিপ্ত হবে। কিন্তু $c_{Ag^+}{}^2 c_{CrO_4^{2-}} = 10^{-16} \times 10^{-2} = 10^{-18}$ হওয়ায়, Ag_2CrO_4-এর অধঃক্ষেপণ ঘটবে না। টাইট্রেশনের সমাপ্তিবিন্দুতে দ্রবণে $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = 10^{-5}$ গ্রাম আয়ন প্রতি লিটার হবে। সেই সময়ে সম্পূর্ণ AgCl অধঃক্ষিপ্ত হলেও, $c_{Ag^+}{}^2 c_{CrO_4^{2-}} = 10^{-12}$ হওয়ায়, Ag_2CrO_4-এর অধঃক্ষেপণ ঘটবে না। আর একফোঁটা $AgNO_3$ দ্রবণ যোগ করলে c_{Ag^+} বৃদ্ধি পাবে এবং রঙীন Ag_2CrO_4-এর অধঃক্ষেপণ শুরু হবে।

গাণিতিক প্রশ্নাবলী

1. $25^\circ C$ উষ্ণতায় নিম্নোক্ত সেলটির E.M.F. পাওয়া গেল 0·829 ভোল্ট।

Pt, H_2 (1 অ্যাটমস)|দ্রবণ|নর্ম্যাল ক্যালোমেল ইলেকট্রোড দ্রবণটির pH কত ? নর্ম্যাল ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিভব = 0·281 ভোল্ট ধর। [9·3]

2. ল্যাকটিক অ্যাসিড ($K_a = 1{\cdot}37 \times 10^{-4}$) দ্বারা 4·0 pH-এর একটি বাফার, যাতে ল্যাকটিক অ্যাসিড ও ল্যাকটেট লবণের সমষ্টি হবে 0·2 গ্রাম অণু/লিটার, কিভাবে প্রস্তুত করা যাবে ? ঐ বাফারে pH-এর কিরূপ পরিবর্তন হবে যখন যোগ করা হয় (i) 0·04 গ্রাম অণু HCl প্রতি লিটারে, (ii) 0·04 গ্রাম অণু NaOH প্রতি লিটারে।

[0·097 তুল্যাংক ল্যাকটিক অ্যাসিড + 0·103 তুল্যাংক ল্যাকটেট প্রতি লিটার ; (i) 0·47 কমে যাবে ; (ii) 0·26 বেড়ে যাবে।]

3. জটিল আয়ন $Ag(CN)_2^-$-এর বিয়োজন ধ্রুবক 4×10^{-19}। প্রারম্ভিক KCN-এর সম্পর্কে $0{\cdot}1M$ এবং $AgNO_3$-এর সম্পর্কে $0{\cdot}03M$ দ্রবণে সাম্যাবস্থায় সিলভার আয়নের গাঢ়ত্ব নির্ণয় কর।

[$7{\cdot}5 \times 10^{-18}$ গ্রাম আয়ন/লিটার]

4. একটি একক্ষারীয় জৈব অ্যাসিডের ($K_a = 1{\cdot}1 \times 10^{-5}$) $0{\cdot}1N$ জলীয় দ্রবণকে $0{\cdot}1N$ NaOH দ্রবণ দ্বারা টাইট্রেট করা হল। দ্রবণটির pH হিসাব কর যখন (i) কোন ক্ষার যোগ করা হয়নি, (ii) দুই-তৃতীয়াংশ অ্যাসিড প্রশমিত হয়েছে এবং (iii) সম্পূর্ণ অ্যাসিড ঠিক-ঠিক প্রশমিত হয়েছে।

[2·98 ; 5·26 ; 8·83]

5. জলীয় অ্যাসেটিক অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক = $1{\cdot}8 \times 10^{-5}$। অ্যাসেটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসেটেটের (প্রত্যেকের সম্পর্কে $0{\cdot}1N$) একটি জলীয় মিশ্রণের হাইড্রোজেন আয়ন-গাঢ়ত্ব হিসাব কর।

[$1{\cdot}8 \times 10^{-5}$ গ্রাম আয়ন/লিটার]

6. নিম্নলিখিত টাইট্রেশনগুলির প্রশমনবিন্দুতে pH নির্ণয় কর। (i) HCl দ্বারা NH_4OH এবং (ii) NaOH দ্বারা CH_3COOH।

প্রতি ক্ষেত্রে উৎপন্ন লবণের গাঢ়ত্ব $0·1M$ ধর। দেওয়া আছে, $25°C$ উষ্ণতায় $K_{NH_4OH} = 1·8 \times 10^{-5}$ এবং $K_{CH_3COOH} = 1·75 \times 10^{-5}$ ।

[(i) 5·73 ; (ii) 8·88]

7. $0·1N$ NH_4OH এবং $0·1N$ HCl দ্রবণকে কি অনুপাতে মিশিয়ে 9·0 pH-এর বাফার তৈরী করা সম্ভব ? ($K_{NH_4OH} = 2·0 \times 10^{-5}$)

[3 : 2 আয়তনিক]

8. 30 ঘ.সে. $0·1N$ CH_3COOH দ্রবণে 10 ঘ.সে. $0·2N$ NaOH দ্রবণ যোগ করা হল। $K_{CH_3COOH} = 1·8 \times 10^{-5}$ ধরে উৎপন্ন দ্রবণের pH হিসাব কর।

[5·05]

9. 9·70 pH-বিশিষ্ট দ্রবণে হাইড্রক্সিল আয়নের গাঢ়ত্ব কত ? সাধারণ উষ্ণতায় অতিবিশুদ্ধ জলের প্রতি ঘন সেণ্টিমিটারে কতগুলি H^+ আয়ন থাকে ?

[$5·012 \times 10^{-5}$ গ্রাম আয়ন/লিটার ; $6·023 \times 10^{13}$]

10. A এবং B দুটি অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক যথাক্রমে $1·2 \times 10^{-3}$ এবং $1·7 \times 10^{-5}$ । 4·0 pH-এর বাফার প্রস্তুতিতে কোন্ অ্যাসিড ব্যবহার করা যুক্তিযুক্ত হবে ?

[B]

11. কার্বনিক অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক হল, $K_1 = 10^{-6·4}$ এবং $K_2 = 10^{-10·2}$ । $10^{-2}M$ কার্বনিক অ্যাসিডে NaOH যোগ করা হল। pH হিসাব কর যখন দ্রবণের প্রতি গ্রাম অণু অ্যাসিডের জন্য NaOH যোগ করা হয় (i) 0 গ্রাম অণু ; (ii) 0·5 গ্রাম অণু ; (iii) 1 গ্রাম অণু ; (iv) 1·5 গ্রাম অণু ; এবং (v) 2 গ্রাম অণু।

[4·2 ; 6·4 ; 9·2 ; 10·2 ; এবং 11·1]

12. ফর্মিক অ্যাসিডের $K = 1·8 \times 10^{-4}$ । এক লিটারে 0·005 গ্রাম অণু ফর্মিক অ্যাসিড এবং 0·007 গ্রাম অণু সোডিয়াম ফর্মেট মিশিয়ে একটি বাফার তৈরী করা হল। বাফারটির pH কত ? বাফারটিকে 10 গুণ লঘু করলে pH কত হবে ?

[3·91]

13. $25°C$ উষ্ণতায় $0·05M$ HCN দ্রবণের $pH = 5·4$ । $25°C$-এ HCN-এর বিয়োজন ধ্রুবক হিসাব কর।

[$3·17 \times 10^{-10}$]

14. $Al(OH)_3$-এর দ্রাব্যতা গুণফল $3·7 \times 10^{-15}$ হলে, $Al(OH)_3$-এর দ্রাব্যতা গ্রাম/লিটারে কত হবে ?

[$8·439 \times 10^{-3}$]

15. $25^\circ C$ উষ্ণতায় α-ব্রোমো প্রোপিওনিক অ্যাসিড এবং β-ব্রোমো প্রোপিওনিক অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক যথাক্রমে $1\cdot06\times10^{-3}$ এবং $9\cdot5\times10^{-5}$। অ্যাসিডদ্বয়ের আপেক্ষিক শক্তি কত ?

[$\sqrt{K_\alpha : K_\beta}=3\cdot34$]

16. $18^\circ C$ উষ্ণতায় ক্যালসিয়াম ফ্লুওরাইডের দ্রাব্যতা $0\cdot002$ গ্রাম অণু প্রতি লিটার। $0\cdot1$ মোলার ক্যালসিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে এর দ্রাব্যতা হিসাব কর।

[$8\cdot944\times10^{-5}$ গ্রাম অণু/লিটার]

17. লেড সালফেটের দ্রাব্যতা গুণফল $1\cdot3\times10^{-8}$। 5 লিটার $1\cdot0\times10^{-3}M$ Na_2SO_4 দ্রবণে কত গ্রাম অণু লেড সালফেট দ্রবীভূত হতে পারে ? 20 ঘ.সে. $2\times10^{-4}M$ লেড নাইট্রেটের সংগে 80 ঘ.সে. $1\times10^{-4}M$ Na_2SO_4 মেশালে লেড সালফেট অধঃক্ষিপ্ত হবে কি ?

[$6\cdot5\times10^{-5}$ গ্রাম অণু ; না]

18. জলে Ag_2CO_3-এর দ্রাব্যতা $1\cdot16\times10^{-4}$ গ্রাম অণু প্রতি লিটার। $0\cdot01N$ $AgNO_3$ দ্রবণে এর দ্রাব্যতা কত ?

[$6\cdot246\times10^{-8}$ গ্রাম অণু/লিটার]

—

পরিভাষা

প্রচলিত ইংরেজী শব্দ বা শব্দসমষ্টির পরিবর্তে এই পুস্তকে ব্যবহৃত শব্দ বা শব্দসমষ্টি নিয়ে প্রদত্ত হল। বর্ণানুক্রমে সজ্জিত ইংরেজী শব্দ বা শব্দসমষ্টির পাশে ব্যবহৃত শব্দ বা শব্দসমষ্টি সন্নিবেশ করা হল।

A

Absolute scale of temperature
—উষ্ণতার পরম ক্রম
Absolute temperature
—পরম উষ্ণতা
Absorption—বিশোষণ
Absorption coefficient
—বিশোষণ গুণাংক
Acid—অ্যাসিড, অম্ল
Acid-base indicator
—অ্যাসিড-ক্ষারক সূচক
Activity—সক্রিয়তা
Activity coefficient
—সক্রিয়তা গুণাংক
Additivity rule—সংযোজন নিয়ম
Adiabatic—রুদ্ধতাপীয়
Adsorption—বহির্ধৃতি
Alkaline—ক্ষারীয়
Amalgam cell—অ্যামালগাম সেল
Analysis—বিশ্লেষণ
Anion—অ্যানায়ন
Anode—অ্যানোড
Association—সংগুণন, সংযুক্তি
Assymetry—অপ্রতিসাম্য
Asymptote—অসীমপথ
Atmolysis—অ্যাটমোলিসিস
Atmosphere
—অ্যাটমসফিয়ার, বায়ুমণ্ডল
Atom—পরমাণু
Atomic weight—পরমাণুভার
Attraction—আকর্ষণ
Avogadro number
—অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা
Avogadro's law
—অ্যাভোগ্যাড্রোর সূত্র
Azeotrope—অ্যাজিওট্রোপ
Azeotropic—অ্যাজিওট্রোপীয়

B

Backward reaction
—প্রত্যগ্র বিক্রিয়া
Base—ক্ষারক
Battery—ব্যাটারী
Binary liquid mixture
—দুটি তরলের মিশ্রণ
Boiling point—স্ফুটনাংক
Bond energy—বন্ধনশক্তি
Boundary—পরিসীমা
Boyle temperature—বয়েল উষ্ণতা
Boyle's law—বয়েলের সূত্র
Bridge—সেতু
Brownian movement
—ব্রাউনীয় গতি
Buffer action—বাফার ক্রিয়া
Buffer capacity—বাফার ক্ষমতা
Buffer solution—বাফার দ্রবণ

Buoyancy microbalance —প্লবতা অণুতুল

C

Carnot's cycle—কার্নো চক্র
Carnot's theorem —কার্নোর উপপাদ্য
Cathode—ক্যাথোড
Cation—ক্যাটায়ন
Cell—সেল, কোষ
c.g.s.—সে.গ্রা.সে.
Charles' law—চার্লসের সূত্র
Chemical—রাসায়নিক
Chemical potential —রাসায়নিক বিভব
Chemical reaction —রাসায়নিক বিক্রিয়া
Circuit—বর্তনী
Classical—সনাতন
Closed circuit—সংহৃত বর্তনী
Closed system—সংহৃত মণ্ডল
Coefficient—সহগ, গুণাংক
Coefficient of expansion —প্রসারাংক
Cohesive pressure—সংসক্তি চাপ
Colligative properties —সংখ্যাগত ধর্ম
Collision diameter—সংঘর্ষ ব্যাস
Component—সংঘটক
Component of velocity —বেগের উপাংশ
Composition—সংযুতি
Compound—যৌগ, যৌগিক পদার্থ
Compressibility—সংনম্যতা
Compressibility coefficient —সংনম্যতা গুণাংক
Concentration—গাঢ়ত্ব
Concentration cell—গাঢ়তা সেল
Concentration cell with transference—বহনসমন্বিত গাঢ়তা সেল
Concentration cell without transference—বহনবর্জিত গাঢ়তা সেল
Concentration polarization —গাঢ়ত্ব ছন্দন
Conductance—পরিবাহিতা
Conductivity cell —পরিবাহিতা সেল
Conductometric —পরিবাহিতামিতিক
Conductor—পরিবাহী
Congruent—যথাযথ
Conjugate—অনুবন্ধ
Consolute temperature —ক্রান্তিবিলয়ন উষ্ণতা
Constant—স্থির, নিত্য, ধ্রুবক
Cooling curves—শীতলীকরণ লেখ
Critical coefficient—সন্ধি গুণাংক
Critical constant—সন্ধি ধ্রুবক
Critical density—সন্ধি ঘনত্ব
Critical point—সন্ধি বিন্দু
Critical presure—সন্ধি চাপ
Critical state—সন্ধি অবস্থা
Critical temperature—সন্ধি উষ্ণতা
Critical volume—সন্ধি আয়তন
Current—প্রবাহ
Curve—লেখ
Cyclic process—চক্রীয় ক্রিয়া
Cylinder—চোঙ

D

Dalton's law of partial pressure —ডাল্‌টনের আংশিক চাপ সূত্র

Data—উপাত্তসমূহ
Decomposition—বিযোজন
Degree of dissociation
—বিয়োজন অংক
Degree of freedom—স্বাতন্ত্র্যমান
Degree of hydrolysis
—আর্দ্রবিশ্লেষ অংক
Density—ঘনত্ব
Deposition—অবক্ষেপণ
Depression—অবনমন
Deviation—বিচ্যুতি
Dielectric constant
—ডাইইলেকট্রিক ধ্রুবক
Dieterici equation
—ডাইটিরিসি সমীকরণ
Differential—বিভেদক
Differential heat of solution
—বিভেদক দ্রবণ তাপ
Differentiation—ব্যাসকলন
Diffusion—ব্যাপন
Dilute—লঘু
Dilution—লঘুতা, লঘুকরণ
Disorder—বিশৃংখলা
Displacement—প্রতিস্থাপন
Dissociation—বিয়োজন
Dissolution—দ্রাবণ
Distribution—বণ্টন
Double layer—দ্বিস্তর
Dynamic equilibrinm
—গতিশীল সাম্যাবস্থা

E

Effect—প্রভাব
Effective volume
—কার্যকরী আয়তন
Effusion—নিঃসরণ
Elastic—স্থিতিস্থাপক
Electricity—তড়িৎ, বিদ্যুৎ
Electrochemical cell
—তাড়িত রাসায়নিক সেল
Electrochemistry—তাড়িত রসায়ন
Electrode—ইলেকট্রোড, তড়িদ্দ্বার
Electrolysis—তড়িৎ-বিশ্লেষণ
Electrolyte—তড়িৎ-বিশ্লেষ্য
Electrolytic—তড়িৎ-বৈশ্লেষিক
Electrolytic cell
—তড়িৎ-বিশ্লেষণ সেল
Electromotive force (E.M.F.)
—তড়িচ্চালক বল (E.M.F.)
Electromotive series
—তড়িচ্চালক শ্রেণী
Electron—ইলেকট্রন
Electronic—ইলেকট্রনীয়
Electrophoretic
—ইলেকট্রোফোরেটিক
Element—মৌল, মৌলিক পদার্থ
Elevation—উন্নয়ন
End point—সমাপ্তিবিন্দু
Endothermic—তাপগ্রাহী
Energy—শক্তি
Enthalpy—এনথ্যালপি, আধেয় তাপ
Engine—ইঞ্জিন, এঞ্জিন
Entropy—এনট্রপি
Equation—সমীকরণ
Equation of state
—অবস্থার সমীকরণ
Equilibrium—সাম্য
Equilibrium constant—সাম্য ধ্রুবক
Equipartition of energy
—শক্তির সমবণ্টন
Equivalent—তুল্যাংক

Eutectic—ইউটেকটিক
Evacuation—শূন্যীকরণ
Exact differential—যথার্থ বিভেদক
Exothermic—তাপমোচী
Expansion—প্রসারণ
Extensive—বস্তুমাত্রিক
Extraction—নিষ্কাশন

F

Forward reaction—অভ্যগ্র বিক্রিয়া
Fractional centrifuging
—কেন্দ্রাতিগ অংশায়ন
Fractional distillation
—আংশিক পাতন
Fractionating column
—অংশকারী কলম
Fractionation—অংশায়ন
Free energy—মুক্ত শক্তি
Free path—মুক্ত পথ
Freezing point—হিমাংক
Fugacity—ফুগাসিটি
Function—অপেক্ষক
Fusion—গলন

G

Galvanometer—গ্যালভানোমিটার
Gas—গ্যাস
Gas constant—গ্যাস ধ্রুবক
Gas laws—গ্যাস সূত্রসমূহ
Gay-Lusaac's law
—গে-লুসাকের সূত্র
Gibbs' potential—গিব্‌স্‌-বিভব
Glass—কাচ
Gradient—নতি
Graham's law of diffusion
—গ্রাহামের ব্যাপন সূত্র

H

Half cell—অর্ধ সেল
Heat—তাপ
Heat capacity—তাপগ্রাহিতা
Heat content—আধের তাপ
Heat of combustion—দহন তাপ
Heat of formation—সংঘটন তাপ
Heat of hydrogenation
—হাইড্রোজেনেশন তাপ
Heat of neutralisation
—প্রশমন তাপ
Heat of reaction—বিক্রিয়া তাপ
Heat of solution—দ্রবণ তাপ
Heat theorem—তাপ উপপাদ্য
Heterogeneous—অসমসত্ত্ব
Homogeneous—সমসত্ত্ব
Homologous—সমগণীয়
Horizontal—অনুভূমিক
Hydrolysis—আর্দ্রবিশ্লেষ
Hydrolysis constant
—আর্দ্রবিশ্লেষ-ধ্রুবক
Hydrostatic—জলস্থৈতিক
Hypothesis—প্রকল্প

I

Ideal gas—আদর্শ গ্যাস
Immiscible—অমিশ্রণযোগ্য
Incongruent—অযথাযথ
Indicator—সূচক
Indicator diagram—সূচক চিত্র
Inert electrode—নিষ্ক্রিয় ইলেকট্রোড
Inert gas—নিষ্ক্রিয় গ্যাস
Infinite—অসীম
Infinitesimal—অত্যণুক, অতিক্ষুদ্র
Integral heat of solution
—সম্পূরক দ্রবণ তাপ

Integration—সমাকলন
Intensive—পরিমাত্রিক
Inter-ionic—আন্তঃ-আয়নীয়
Intermolecular—আন্তরাণবিক
Internal energy—আন্তর শক্তি
Internal friction—আন্তর ঘর্ষণ
Intramolecular energy
—অন্তরাণবিক শক্তি
Inverse proportion—ব্যস্তানুপাত
Inversion temperature
—উৎক্রমণ উষ্ণতা
Inward pressure—অন্তর্মুখী চাপ
Ion—আয়ন
Ionic—আয়নীয়
Ionic atmosphere—আয়নমণ্ডল
Ionic product—আয়নীয় গুণফল
Ionization—আয়নীকরণ
Ionized—আয়নিত
Irreversible—অপ্রতিবর্তী
Isochore—আইসোকোর, সমায়তন
Isohydric solution
—আইসোহাইড্রিক দ্রবণ
Isohydry—আইসোহাইড্রি
Isolated system—পৃথকীকৃত মণ্ডল
Isothermal—সমতাপীয়
Isotonic—আইসোটোনিক
Isotope—আইসোটোপ, সমস্থানিক

J

Joule-Thomson coefficient
—জুল-থমসন গুণাংক
Joule-Thomson effect
—জুল-থমসন প্রভাব

K

Kinetic—গতীয়
Kinetic energy—গতীয় শক্তি
Kinetic theory of gases
—গ্যাসের গতিবাদ

L

Latent heat—লীন তাপ
Law—সূত্র
Law of conservation of energy
—শক্তির নিত্যতা সূত্র
Law of constant heat summation—নিত্য তাপসমষ্টি সূত্র
Law of corresponding states
—অনুরূপ অবস্থার সূত্র
Law of distribution of velocity
—বেগবণ্টন সূত্র
Law of mass action
—ভর প্রভাব সূত্র
Law of rectilinear diameter
—ঋজুরেখ ব্যাসের সূত্র
Limiting—সীমান্ত
Limiting density—সীমান্ত ঘনত্ব
Limiting pressure—সীমান্ত চাপ
Liquid—তরল
Liquid junction potential
—তরলসংযোগ বিভব
Liquidus—লিকুইডাস
Lowering of vapour pressure
—বাষ্পচাপ হ্রাস

M

Mass—ভর
Matter—পদার্থ
Maxwell's law of distribution of velocity
—ম্যাক্সওয়েলের বেগবণ্টন সূত্র
Mean—গড়

Mechanical—যান্ত্রিক
Membrane—ঝিল্লী
Migration—প্রচরণ
Miscible—মিশ্রণযোগ্য
Mobile equilibrium—সচল সাম্য
Mobility—সচলতা
Molal—মোল্যাল
Molality—মোল্যালিটি
Molar
—মোলার, আণবিক, গ্রাম আণবিক
Molar gas constant
—গ্রাম আণবিক গ্যাস ধ্রুবক
Molar heat capacity
—আণবিক তাপগ্রাহিতা
Molarity—মোলারিটি
Molecular association
—আণবিক সংগুণন বা সংযুক্তি
Molecular weight—আণবিক ওজন
Molecule—অণু
Mole fraction—আণবিক ভগ্নাংশ
Momentum—ভরবেগ
Monoclinic—মোনোক্লিনিক, একনত
Most probable velocity
—সর্বাধিক সম্ভব বেগ
Moving boundary
—চলমান সীমাতল

N

Negative—ঋণাত্মক, অপরা
Neutralisation—প্রশমন
Neutralisation point
—প্রশমন বিন্দু
Non-ideal—অনাদর্শ
Normal—প্রমাণ, নর্ম্যাল
Normal density—প্রমাণ ঘনত্ব
Normality—নর্ম্যালিটি
Normal pressure—প্রমাণ চাপ
Normal temperature
—প্রমাণ উষ্ণতা

O

Opposite reaction
—বিপরীত বিক্রিয়া
Optimum temperature
—অনুকূলতম উষ্ণতা
Orthobaric density
—অর্থোচাপীয় ঘনত্ব
Osmosis—অস্মোসিস
Osmotic pressure
—অস্মোটিক চাপ
Overvoltage—অতিভোল্টেজ
Oxidation—জারণ

P

Pair—জোড়
Partial—আংশিক
Partial molar properties
—আংশিক আণবিক ধর্মসমূহ
Partial pressure—আংশিক চাপ
Particle—কণা
Partition—পার্টিশন
Perfect differential
—যথার্থ বিভেদক
Perpetual motion—অবিরাম গতি
Phase—দশা
Phase diagram—দশাচিত্র
Phase rule—দশানিয়ম
Polarization—ছদন
Polarized—ছদনিত
Positive—ধনাত্মক, পরা
Potential—বিভব
Potential energy—স্থিতীয় শক্তি

Potentiometric—বিভবমিতিক
Precipitate—অধঃক্ষেপ
Precipitation—অধঃক্ষেপণ
Pressure—চাপ
Pressure gauge—চাপমাপক যন্ত্র
Probability—সম্ভাবনা
Proton—প্রোটন

R

Rate—হার
Ratio—অনুপাত
Reaction—বিক্রিয়া
Reaction isotherm
—বিক্রিয়া সমতাপ সমীকরণ
Reading—পাঠ
Real gas—প্রকৃত গ্যাস
Reciprocal—অন্যোন্যক
Rectangular co-ordinates
—সমকৌণিক অক্ষসমূহ
Redox—রেডক্স
Reduced equation of state
—অবস্থার লঘুকৃত সমীকরণ
Reduced pressure—লঘুকৃত চাপ
Reduced temperature
—লঘুকৃত উষ্ণতা
Reduced volume—লঘুকৃত আয়তন
Reduction—বিজারণ
Reference electrode
—রেফারেন্স ইলেকট্রোড
Relative—আপেক্ষিক
Relaxation—শ্লথন
Repulsion—বিকর্ষণ
Resistance—রোধ
Retroflex—ভূতানমন
Reverse reaction—বিপরীত বিক্রিয়া
Reversible—প্রতিবর্তী
Reversible change
—প্রতিবর্তী পরিবর্তন
Reversible process
—প্রতিবর্তী ক্রিয়া
Reversible reaction
—উভমুখী বিক্রিয়া
Rhomic—রম্বিক
Rigid rotator—দৃঢ় ঘূর্ণক
Root mean square velocity
—গড় বর্গবেগের বর্গমূল
Rotation—ঘূর্ণন
Rule—নিয়ম

S

Salt bridge—লবণসেতু
Secondary cell—মাধ্যমিক সেল
Semipermeable—আপ্রবেশ্য
Single-valued—একমানবিশিষ্ট
Slope—নতি
Solid—কঠিন
Solid diagram—কঠিন চিত্র
Solidus—সলিডাস
Solubility—দ্রাব্যতা
Solubility coefficient
—দ্রাব্যতা গুণাংক
Solubility product
—দ্রাব্যতা গুণফল
Solute—দ্রাব
Solution—দ্রবণ
Solution tension—দ্রবণ টান
Solvent—দ্রাবক
Sparingly soluble
—অত্যল্প দ্রবণীয়, স্বল্পদ্রাব্য
Specific—বিশিষ্ট, আপেক্ষিক
Specific conductance
—বিশিষ্ট পরিবাহিতা

Specific heat—আপেক্ষিক তাপ
Specific reaction rate
—বিশিষ্ট বিক্রিয়া হার
Speed—দ্রুতি, গতি
Sphere—গোলক
Sphere of influence
—প্রভাবাধীন গোলক
Spontaneous process
—স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া
Standard cell—প্রমাণ সেল
Standard potential—প্রমাণ বিভব
Standard pressure—প্রমাণ চাপ
State—অবস্থা
State function—অবস্থা অপেক্ষক
Stationary state—স্থির অবস্থা
Steam—স্টীম
Steam distillation—স্টীম পাতন
Storage cell—সঞ্চায়ক সেল
Strong—তীব্র
Substance—দ্রব্য, পদার্থ
Supercooling—অতিশীতলীকরণ
Superheating—অতি উত্তাপন
Surroundings—পারিপার্শ্বিক
System—মণ্ডল

T

Telephone—টেলিফোন
Temperature—উষ্ণতা
Theory—বাদ, তত্ত্ব
Thermal—তাপীয়
Thermal analysis—তাপীয় বিশ্লেষণ
Thermal conductivity
—তাপ পরিবাহিতা
Thermal dissociation
—তাপ বিয়োজন
Thermodynamic—তাপগতিক
Thermodynamics—তাপগতিবিদ্যা
Thermometer—থার্মোমিটার
Titrant—টাইট্রান্ট
Titration—টাইট্রেশন
Transference number—বহনাংক
Transition point—উৎক্রমণাংক
Translational—স্থানান্তরণজনিত
Transpiration—বাষ্পমোচন
Transport number—বহনাংক
Triple point—ত্রৈধ বিন্দু

U

Unit—একক
Universal gas constant
—বিশ্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক

V

Vacuum—শূন্যতা
Valency—যোজ্যতা
van't Hoff equation
—ভাণ্ট হফ সমীকরণ
van't Hoff isotherm
—ভাণ্ট হফ সমতাপ সমীকরণ
Vapour—বাষ্প
Vapour density—বাষ্পঘনত্ব
Vapour pressure—বাষ্পচাপ
Velocity—বেগ
Vertical—খাড়া, উল্লম্ব
Vibration—কম্পন
Virial coefficient—ভিরিয়াল সহগ
Viscosity—সান্দ্রতা
Viscosity coefficient—সান্দ্রতাংক
Volume—আয়তন

W

Weak—ক্ষীণ, মৃদু
Wheatstone bridge
—হুইট্‌স্টোন সেতু
Work—কাজ
Work function—কাজ অপেক্ষক

নির্দেশিকা